



# Serpentinisation et production d'hydrogène en contexte de dorsale lente : approche expérimentale et numérique

Clément Marcaillou

## ► To cite this version:

Clément Marcaillou. Serpentinisation et production d'hydrogène en contexte de dorsale lente : approche expérimentale et numérique. Géochimie. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : . tel-00676948

**HAL Id: tel-00676948**

**<https://theses.hal.science/tel-00676948>**

Submitted on 6 Mar 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Sciences de la Terre, de l'Univers, et de l'Environnement**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Clément MARCAILLOU**

Thèse dirigée par **Olivier VIDAL** et  
codirigée par **Manuel MUÑOZ**

préparée au sein de l'**Institut des Sciences de la Terre** (ISTerre, grenoble)  
dans l'École Doctorale « **Terre, Univers, Environnement** »  
et intitulée :

## **SERPENTINISATION ET PRODUCTION D'HYDROGÈNE EN CONTEXTE DE DORSALE LENTE : APPROCHE EXPÉRIMENTALE ET NUMÉRIQUE**

Thèse soutenue publiquement le **21 Janvier 2011**,  
devant le jury composé de :

**Nicholas ARNDT**

Président de Jury      Professeur, ISTerre, Université de Grenoble, Grenoble

**Jean-Luc CHARLOU**

Rapporteur      Chercheur Géochimiste, IFREMER, Brest.

**François GUYOT**

Rapporteur      Professeur, Université de Paris 7, Paris.

**Bruno GOFFÉ**

Examineur      Directeur de Recherche, INSU, Paris.

**François FARGES**

Examineur      Professeur, Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris.

**Olivier VIDAL**

Directeur de thèse      Directeur de Recherche, ISTerre, Grenoble.

**Manuel MUÑOZ**

Directeur de thèse      Maître de Conférences, ISTerre, Grenoble.





## *Remerciements*

Ces trois années de thèse ont constitué pour moi une véritable expérience humaine. Ce projet a pu être mené à bien grâce à d'excellentes conditions de travail qui résultent essentiellement des rencontres effectuées au cours de ces années. Je tiens donc à remercier un certain nombre de personnes.

Naturellement, mes premiers remerciements vont à mes deux directeurs de thèse : Olivier Vidal et Manuel Muñoz. Olivier, je te remercie de m'avoir proposé ce sujet de thèse absolument passionnant. À tes côtés, j'aurai appris les fondamentaux de la thermodynamique, notamment par l'approche numérique des interactions eau/roche. Tu m'as également permis de présenter ces travaux dans différents congrès internationaux, et je t'en suis très reconnaissant. Manu, je te remercie profondément pour ton encadrement. On peut dire que tu m'as réellement initié à la spectroscopie (au sens large) et cela a été un réel plaisir de travailler à tes côtés. Tu as toujours été disponible, patient, et tu as su, quand il le fallait, orienter ce travail dans les directions les plus intéressantes. Évidemment, je garderai un excellent souvenir de nos différentes (et épuisantes) manip' effectuées en synchrotron ! ...les personnes qui font de l'absorption X comprendront... Enfin, merci à vous deux pour votre bonne humeur, votre confiance, et pour m'avoir laissé une liberté d'évolution qui m'est indispensable.

Les premières expériences de cette thèse ont été réalisées à l'Institut Français du Pétrole en collaboration avec Teddy Parra que je remercie chaleureusement. Teddy, tu m'as toujours laissé un libre accès aux autoclaves et cela m'a énormément facilité la tâche. Je remercie également les techniciens hors-pairs de l'IFP, et notamment Michel Chardin pour son aide précieuse dans le montage des expériences sur autoclaves à gros volume.

Un grand merci à Messaoud Harfouche, sans qui l'acquisition d'un grand nombre de données d'absorption au synchrotron SLS aurait été impossible. De même, je remercie Sakura Pascarelli, qui nous a permis d'accéder facilement, et à plusieurs reprises, à la ligne ID24 de l'ESRF.

Merci à Thierry Pagnier et Noël Rosman du LEPMI pour m'avoir permis d'utiliser le Raman durant toutes ces années. Merci à Nicolas Geoffroy et à Bruno Lanson pour leur aide sur la DRX du laboratoire. Enfin, je remercie Olivier Romeyer pour son assistance lors de l'acquisition de données MEB à Chambéry.

D'une manière plus générale, je remercie toutes les personnes avec qui j'ai entretenu de très bonnes relations durant ces trois années, chercheurs du laboratoire



ou d'ailleurs. Je pense en particulier à Murielle Andréani, Stéphane Guillot, Eric Lewin, Vincent de Andrade, Nick Arndt, Catherine Chauvel, Bruno Lanson, Alain Manceau, Alex Simionovici, Gretchen Früh-Green, Pierre Beck, ainsi que les nouvelles recrues de l'équipe « Minéralogie » du laboratoire: German Hernandez, Fabrice Brunet, et Emilie Janots.

Si j'ai bénéficié de conditions propices au travail, c'est grâce à la bonne ambiance qui règne au sein du laboratoire. Je remercie donc tous les permanents du LGCA, qu'ils soient chercheurs, techniciens, ou administratifs (claudie et claudine), sans oublier Rodolphe (roro), notre informaticien de choc ! Il est important de signaler que cette bonne ambiance est largement imputable aux thésards de tous âges et générations. J'en profite donc pour remercier spécialement ceux que j'ai pu côtoyer, en commençant par les anciens : Benoît, Xavier, Jérémy, Fabien, Abir, et évidemment Shasa (shaz') ! Un coucou à ceux qui ont passé quelques temps dans le bureau le bureau 301: Marion, Andréa, Martin, Nico, Morgane, Karim, et évidemment Christophe, mon co-bureau.

Une mention spéciale pour les thésards de ma génération et ceux avec qui j'ai partagé mes pauses café/thé et les concours de fléchettes : Pierre (totoro), François (chichi), Thibault (chandelle), Mark (le marco), Romain (gordo), Thibaud (TSL), ainsi que les collègues quotidiens de RU : Julien (carcaill') et Jérôme ! Merci les gars !

Je ne peux évidemment pas oublier mes amis de longue date qui m'ont toujours soutenu. Je pense en particulier à la fine équipe des frang' au complet (de Valence et d'ailleurs). Également un grand merci à mes vieux amis de fac : Julien (jul') et Romain.

Enfin, et pour conclure, je ne remercierai jamais assez mes parents, ma sœur Charlotte, et Véro, pour leur soutien moral permanent.





# Résumé

L'altération hydrothermale d'une péridotite océanique conduit à une profonde transformation minéralogique qui correspond au « processus de serpentinisation ». Durant ce processus, le  $\text{Fe}^{2+}$  initialement contenu dans les olivines et/ou les pyroxènes peut s'oxyder en  $\text{Fe}^{3+}$  en incorporant des phases nouvellement formées comme la serpentine et la magnétite. L'hydrolyse de l'eau associée à cette réaction entraîne la production de grandes quantités d'hydrogène. Au niveau des dorsales océaniques, de fortes concentrations en hydrogène et hydrocarbures ont été récemment mises en évidence sur quelques sites hydrothermaux d'un genre nouveau, tous situés dans un contexte ultrabasique. Dans le but de comprendre les processus contrôlant l'altération hydrothermale des péridotites, et en particulier la production d'hydrogène dans ce type de contexte, nous avons couplé des expériences de serpentinisation *in-situ* à des simulations thermodynamiques. Les produits de synthèse obtenus dans nos expériences ont été caractérisés à l'aide de différents outils spectroscopiques, principalement par absorption des rayons X en synchrotron. Nous avons ainsi développé plusieurs protocoles expérimentaux permettant d'une part de quantifier les proportions des phases minérales, mais aussi de déterminer la distribution et la spéciation du fer dans nos échantillons altérés. Nos expériences montrent que la cinétique de serpentinisation est fortement dépendante des conditions physico-chimiques (température, rapport eau/roche, état structural et composition chimique de protolithe) présentes dans le milieu naturel. Parallèlement, ces travaux indiquent que les rôles joués par la serpentine et la magnétite dans la production d'hydrogène évoluent suivant la température mais changent également fortement au cours de la réaction. Ces résultats, affinés par des modélisations numériques, ont été replacés dans un cadre naturel, dans le but de déterminer les différents processus se produisant le long d'un trajet P-T hydrothermal. Il apparaît ainsi que l'essentiel de la réaction de serpentinisation s'effectue sur le trajet « prograde » avec une production maximale d'hydrogène située autour de 325°C. Enfin, et grâce aux gradients de température estimés dans ce type de contexte, nous avons pu estimer la taille et la géométrie probable d'un site hydrothermal comme celui de « Rainbow ».

Mots clefs : hydrogène, hydrothermalisme, serpentinisation, XANES.

# Abstract

The hydrothermal alteration of a natural peridotite leads to a strong mineralogical change, the so-called “serpentinization process”. During this process, the  $\text{Fe}^{2+}$  initially contained in olivines and/or pyroxenes is partially oxidized in  $\text{Fe}^{3+}$  incorporated in new mineral phases like serpentine or magnetite. This reaction conducts to the hydrolysis of water and therefore produces high amount of hydrogen. In the mid-ocean ridges, high concentrations of hydrogen and hydrocarbons have recently been measured on a new type of hydrothermal fields, always located on on ultramafic rocks. With the aim to better understand the processes controlling the hydrothermal alteration of peridotites, and in particular the related hydrogen production, numerous *in-situ* experiments of serpentinization were coupled with thermodynamic calculations. The altered products were characterized using different spectroscopic tools, particularly by X-ray absorption analysis in 3<sup>rd</sup> generation synchrotrons. Several experimental protocols were thus developed allowing to accurately quantify the phase proportions, the iron distribution, and the iron speciation in the altered samples. Experiments display that the serpentinization kinetic is highly dependent from the physico-chemical conditions (temperature, water-to-rock ratio, structural state and chemical composition of the protolith) inferred in the natural environment. In parallel, our work shows that the roles play by both serpentine and magnetite mineral phases evolve as function of temperature but as well change during the alteration process. These results were coupled with the numerical simulations to be replaced in a natural context determining the different processes encountered along a P-T hydrothermal pathway. As a result, the serpentinization reaction is mainly effective during the “prograde” pathway and the maximum hydrogen production occurs around 325°C. Finally and based on the thermal gradients inferred in such contexts, the size and the geometry of the “Rainbow” hydrothermal field were estimated.

Keywords : hydrogen, hydrothermalism, serpentinization, XANES.

# TABLE DES MATIERES

Résumé .....	3
Abstract .....	4
TABLE DES MATIERES .....	5
INTRODUCTION .....	9
I. CONTEXTE GÉOLOGIQUE .....	13
1) STRUCTURE D'UNE DORSALE OCEANIQUE .....	16
1.1) Géométrie générale.....	16
1.2) Vitesses d'expansion océanique .....	17
1.3) Le cas particulier des dorsales lentes .....	17
2) HYDROTHERMALISME AU NIVEAU DES DORSALES.....	20
2.1) Découverte des sites hydrothermaux .....	20
2.2) Organisation spatiale d'un réseau hydrothermal sous-marin .....	21
2.2.1) Mise en place d'une boucle hydrothermale .....	21
2.2.2) Evolution temporelle d'une boucle hydrothermale (modèle de Lister) .....	23
2.3) Minéralogie et chimie des fluides .....	24
2.3.1) Contexte basaltique .....	24
2.3.2) Contexte ultrabasique .....	25
2.3.2.1) Site hydrothermal « Rainbow » .....	27
2.3.2.1) Site hydrothermal « Logatchev » .....	30
2.3.2.3) Cas particulier du site « Lost City » .....	32
3) SERPENTINISATION ET PRODUCTION D'HYDROGÈNE .....	33
3.1) Introduction .....	33
3.2) Synthèse des études expérimentales .....	34
3.3) Modélisations thermodynamiques.....	36
II. SYNTHÈSES, ANALYSE, MODÉLISATION.....	41
1) MÉTHODES DE SYNTHÈSE.....	43
1.1) Autoclave à gros volume.....	43

1.1.1) Caractéristiques de l'autoclave .....	43
1.1.2) Fonctionnement du chromatographe.....	44
1.2) Autoclave à joint froid .....	45
<b>2) MÉTHODES D'ANALYSE .....</b>	<b>50</b>
2.1) Spectroscopie XANES au seuil K du fer.....	50
2.1.1) Absorption des rayons X : principe de base .....	50
2.1.2) Spectres XANES.....	52
2.1.3) Le « Pré-pic ».....	54
2.1.4) Synchrotrons et lignes de lumière .....	56
2.2) Développements méthodologiques pour la caractérisation de poudres polyminérales .....	61
2.2.1) Diffraction des rayons X .....	61
2.2.2) Quantification de la serpentine : Spectroscopie Raman.....	61
2.2.3) Combinaisons linéaires de spectres XANES .....	64
2.2.3.1) Principe de la méthode.....	64
2.2.3.2) Calculs d'incertitudes par méthode Monte-Carlo .....	65
2.2.4) Analyse des pré-pics .....	66
2.2.4.1) Spéciation du fer dans les assemblages polycristallins .....	66
2.2.4.2) Spéciation du fer dans la serpentine.....	68
2.3) Méthodologie pour la caractérisation de fragments de roche.....	68
2.3.1) Cartographie par microsonde électronique.....	69
2.3.2) Cartographie par micro-spectroscopie XANES .....	69
<b>3) MODÉLISATIONS THERMODYNAMIQUES.....</b>	<b>71</b>
3.1) Notions d'équilibre thermodynamique et de cinétique réactionnelle.....	71
3.2) Simulations à l'équilibre et cinétique .....	73
<b>III. EXPÉRIENCES ET RÉSULTATS.....</b>	<b>77</b>
<b>1) EXPÉRIENCE 1 : PRODUCTION D'H<sub>2</sub> <i>IN-SITU</i>.....</b>	<b>82</b>
<b>2) EXPÉRIENCE 2 : PRODUCTION D'H<sub>2</sub> <i>IN-SITU</i> SOUS ATMOSPHÈRE CO<sub>2</sub> .....</b>	<b>112</b>
2.1) Introduction .....	112
2.2) Résultats .....	113
2.2.1) Phase fluide .....	113
2.2.2) Phase solide.....	115

2.3) Conclusions .....	118
<b>3) EXPÉRIENCE 3 : CINÉTIQUE DE SERPENTINISATION.....</b>	<b>120</b>
<b>4) EXPÉRIENCE 4 : EFFET D'UNE SOLUTION SALÉE SUR LE PROCESSUS DE SERPENTINISATION EN CONDITIONS SUPERCRITIQUES (450°C, 300 bar) .....</b>	<b>142</b>
<b>5) EXPÉRIENCE 5 : SERPENTINISATION SOUS GRADIENT DE TEMPÉRATURE (1500 bar, dunite).....</b>	<b>145</b>
<b>6) EXPÉRIENCE 6 : SERPENTINISATION SOUS GRADIENT DE TEMPÉRATURE (300 bar, atmo. « air »).....</b>	<b>150</b>
<b>7) EXPÉRIENCE 7 : SERPENTINISATION SOUS GRADIENT DE TEMPÉRATURE (300 bar, atmo. CO<sub>2</sub>).....</b>	<b>155</b>
<b>8) EXPÉRIENCE 8 : SERPENTINISATION D'UNE PÉRIDOTITE SOUS FORME DE FRAGMENTS.....</b>	<b>162</b>
4.1) Estimation de la taille d'un réseau hydrothermal à partir de la cinétique de réaction.....	162
4.2) Caractérisation minéralogique d'une veine synthétique.....	191
4.2.1) Caractérisation optique .....	191
4.2.2) Caractérisation chimique.....	192
4.2.2.1) Microsonde électronique .....	193
4.2.2.2) Absorption des rayons X.....	197
<b>IV. APPORT DE LA MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE .....</b>	<b>205</b>
<b>1) SIMULATIONS A L'ÉQUILIBRE .....</b>	<b>208</b>
1.1) Serpentinisation : effet de la chimie de la solution et de la pression.....	208
1.2) Serpentinisation : effet de la température.....	210
1.3) Serpentinisation : effet du rapport eau/roche .....	212
<b>2) SIMULATIONS CINÉTIQUES.....</b>	<b>214</b>
2.1) Effet de la pression .....	214
2.2) Effet de la température.....	215
2.3) Effet du rapport eau/roche .....	216
2.4) Effet des solutions solides .....	216
<b>3) SIMULATIONS LE LONG D'UN CIRCUIT HYDROTHERMAL ....</b>	<b>219</b>
3.1) Croûte « dunitique » .....	220



3.2) Croûte « harzburgitique ».....	223
3.3) Croûte « lherzolitique ».....	225
3.4) Croûte altérée : serpentinite .....	227
3.4) Effet de la cinétique .....	229
<b>V. DISCUSSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>235</b>
<b>DISCUSSION GÉNÉRALE.....</b>	<b>237</b>
<b>PERSPECTIVES.....</b>	<b>247</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>253</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>282</b>
<b>Annexe A : Chromatographie gazeuse.....</b>	<b>283</b>
<b>Annexe B: Paramètres thermodynamiques utilisés (base helgeson) .....</b>	<b>290</b>
<b>Annexe C : Valorisation de déchets industriels : une première approche ...</b>	<b>294</b>
<b>Annexe D : XANES et pré-pics des références minérales.....</b>	<b>297</b>

# INTRODUCTION

---

Nous savons aujourd'hui que les réactions de serpentinisation ayant lieu au niveau des dorsales océaniques sont à l'origine de la production de grandes quantités d'hydrogène gazeux ( $H_2$ ). Imaginée dès les années 1970 par certains auteurs (Moody, 1976 ; Frost, 1985 ; Janecky et Seyfried, 1986), la formation d'hydrogène a été confirmée dans les années 1990 lors de la découverte des sites hydrothermaux Rainbow (Charlou et al., 1996a ; German et al., 1996 ; German et al., 1998) et Logatchev (Bogdanov et al., 1995 ; Krasnov et al., 1995), situés sur la dorsale médio-Atlantique. Depuis, ce sujet a fait l'objet de nombreuses études afin de mieux comprendre le processus de production d'hydrogène issu de l'interaction entre l'eau de mer et des roches ultrabasiques. Grâce à l'introduction de nouvelles données thermodynamiques se rapportant aux minéraux de sub-surface, les expériences réalisées en laboratoire (Seyfried et Dibble, 1980 ; Berndt et al., 1996 ; Wetzell et Shock, 2000 ; Allen et Seyfried, 2003 ; Seyfried et al., 2007) sont depuis quelques années fréquemment couplées à des modèles thermodynamiques (Frost, 1985 ; Alt et Shanks, 1998 ; Sleep et al., 2004 ; McCollom et Bach, 2009 ; Klein et al., 2009). Ainsi, il apparaît que la réaction de serpentinisation est très dépendante de nombreux paramètres tels que : les conditions Pression-Température, la composition chimique de la roche de départ, ou encore le rapport massique eau/roche dans le milieu. Les concentrations initiales en fer dans le système tiennent également un rôle primordial vis-à-vis de la production d'hydrogène. En effet, l'oxydation du  $Fe^{2+}$  contenu dans les minéraux de la roche mère contribue à former des protons qui se recombinent par la suite en molécules de  $H_2$ . La distribution et la spéciation du fer dans les péridotites serpentinisées apparaissent ainsi comme les principales variables à définir si l'on veut clairement comprendre les processus mis en jeu lors de cette production. En particulier, des études ont montré que la cristallisation d'oxyde de fer, souvent mis en évidence durant la serpentinisation, n'était pas le seul processus responsable de la formation d'hydrogène (Seyfried et al., 2007 ; Klein et al., 2009 ; McCollom et al., 2009). Lors d'une étude expérimentale, Seyfried et al. (2007) ont notamment montré que la serpentine pouvait également accueillir du fer ferrique au sein de son réseau cristallin. Si ces études permettent de déterminer les minéraux associés à la formation d'hydrogène, elles n'apportent pas d'éléments quantifiés sur la distribution, les teneurs, et l'évolution du  $Fe^{3+}$  au sein de ces phases durant le processus d'altération des roches ultrabasiques. De la même manière, le manque de données de terrain ne nous permet pas de réellement contraindre la taille et la structure des réseaux hydrothermaux. Aussi, les zones de production d'hydrogène et les réserves potentielles sont mal connues. Cette vaste problématique soulève donc de nombreuses questions dont voici les principales :

- *Quelles sont les conditions de pressions-températures et de rapports eau/roche les plus propices à la production d'hydrogène ? Dans quelles zones du site hydrothermal trouve-t-on ces conditions ?*

- *De quelle phase minérale est issue la production d'hydrogène durant le processus de serpentinisation ? Ce rôle évolue-t-il au cours du temps ?*

- *Quels sont les effets des forts gradients thermiques observés dans ce type de contexte*

- *Quels sont les volumes d'hydrogène et de serpentine mis en jeu au cours de la « vie » d'un site hydrothermal comme Rainbow ? Ces volumes constituent-ils réellement une nouvelle source d'énergie exploitable ?*

Afin d'apporter des éléments de réponse à ces questions, nous avons adopté une double approche scientifique.

La première est une **approche expérimentale**. Pour cela, de nombreuses synthèses minéralogiques ont été réalisées à l'aide de différents outils expérimentaux : autoclaves à joint froids et autoclaves à gros volumes. Les altérations hydrothermales ont ainsi été effectuées dans une large gamme de conditions en termes de pression, température, chimie du système, ou encore état structural du produit de départ. Par conséquent, une part majeure de ce travail de thèse est basée sur une caractérisation fine des produits expérimentaux obtenue à l'aide de différents outils spectroscopiques ( $\mu$ -fluorescence X,  $\mu$ -Raman, microscopie électronique à balayage, microsonde électronique). En particulier, une large partie des analyses a été consacrée à la mesure de la spéciation du fer dans nos échantillons. Pour cela, ces derniers ont été mesurés par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du fer dans deux synchrotrons de troisième génération. Ainsi nous avons développé une méthode nouvelle, basée sur l'étude des spectres XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure), qui se révèle particulièrement bien adaptée à notre système chimique et permet de quantifier les proportions et la composition des minéraux dans des poudres multi-cristallines.

Dans un deuxième temps, une **approche numérique** nous a d'abord permis de comparer les modèles thermodynamiques avec nos expériences. La modélisation a ensuite été utilisée pour

simuler des systèmes physico-chimiques plus complexes, difficilement modélisables expérimentalement. Ainsi, les calculs numériques nous permettent de préciser les zones propices à la serpentinisation et à la production d'hydrogène dans la croûte océanique.

Ce manuscrit s'articule en six parties principales. Après un rappel sur le **contexte géologique** de l'étude dans le premier chapitre, les différents outils **spectroscopiques**, **expérimentaux**, et **numériques** utilisés durant cette thèse seront respectivement présentés dans les chapitres 2, 3 et 4. Les **résultats** et la **discussion** seront essentiellement exposés sous forme d'articles écrits en anglais dans le chapitre 5. Enfin, la dernière partie constituera la **conclusion générale** de cette étude. Nous y soulèverons de nouvelles questions et perspectives de travail.



# I. CONTEXTE GÉOLOGIQUE



## Rappel sur les dorsales océaniques

Sur terre, le processus de serpentinitisation s'effectue au niveau de deux grands contextes géodynamiques : les *zones de subduction* et les *dorsales océaniques*. Le processus de serpentinitisation étudié dans ce travail de thèse se déroule dans un contexte de dorsales océaniques. Bien qu'immergées, ces dernières n'en constituent pas moins la plus longue chaîne de montagne terrestre avec quelques 60 000 km de longueur (voir traits rouges sur la Figure 1).

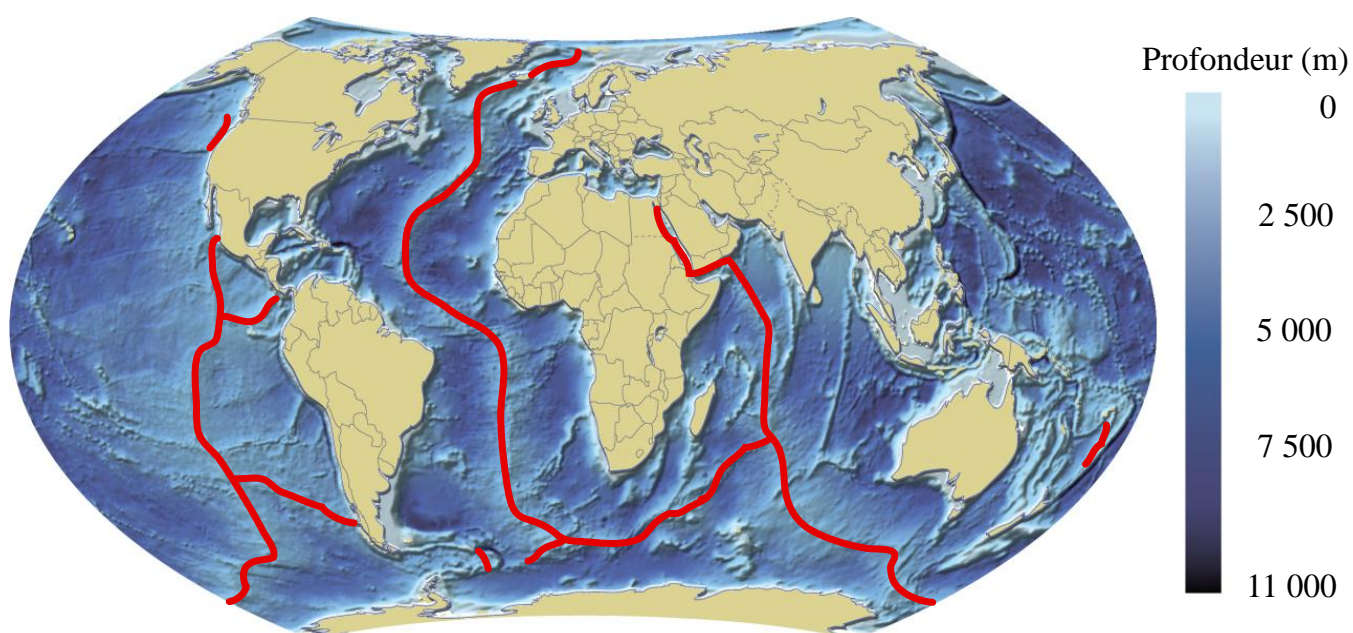


Figure 1 : Répartition géographique des dorsales à la surface de la terre (traits rouges) . (Source image de fond: World Data Center for Marine Geology & Geophysics. 2001. 2-Minute Gridded Global Relief Data (ETOPO2). <http://www.ngdc.noaa.gov/mgg/fliers/01mgg04.html>).

Leur formation est associée à des remontées de magmas mantelliques occasionnant un volcanisme intense à l'origine des roches composant le plancher océanique. Ce processus entraîne un écartement de la lithosphère océanique de part et d'autre de l'axe de la dorsale, au rythme de quelques centimètres par an. Pour cette raison, les zones de dorsale océanique sont également appelées *zones divergentes*.



## 1) STRUCTURE D'UNE DORSALE OCEANIQUE

### 1.1) Géométrie générale

Les dorsales océaniques sont présentes dans les trois principaux océans du monde : Pacifique, Atlantique et Indien. Si leur tracé apparaît comme un continuum à l'échelle de la planète, celles-ci sont en réalité segmentées par différentes discontinuités : « OSC » (pour Overlapping Spreading Center) et/ou « failles transformantes », qui peuvent atteindre plusieurs milliers de kilomètres de longueur. Ces dernières sont des zones de fractures qui permettent aux deux plaques de coulisser l'une contre l'autre. Conformément aux travaux d'Euler sur le déplacement d'un point à la surface d'une sphère, ces failles (dites conservatrices) accommodent les mouvements rotationnels des plaques dans leur propre référentiel sphérique. D'un point de vue morphologique, ces failles s'apparentent à une vallée dont les deux intersections avec l'axe de la dorsale forment des bassins plus profonds appelés « bassin nodaux » (Figure 2).

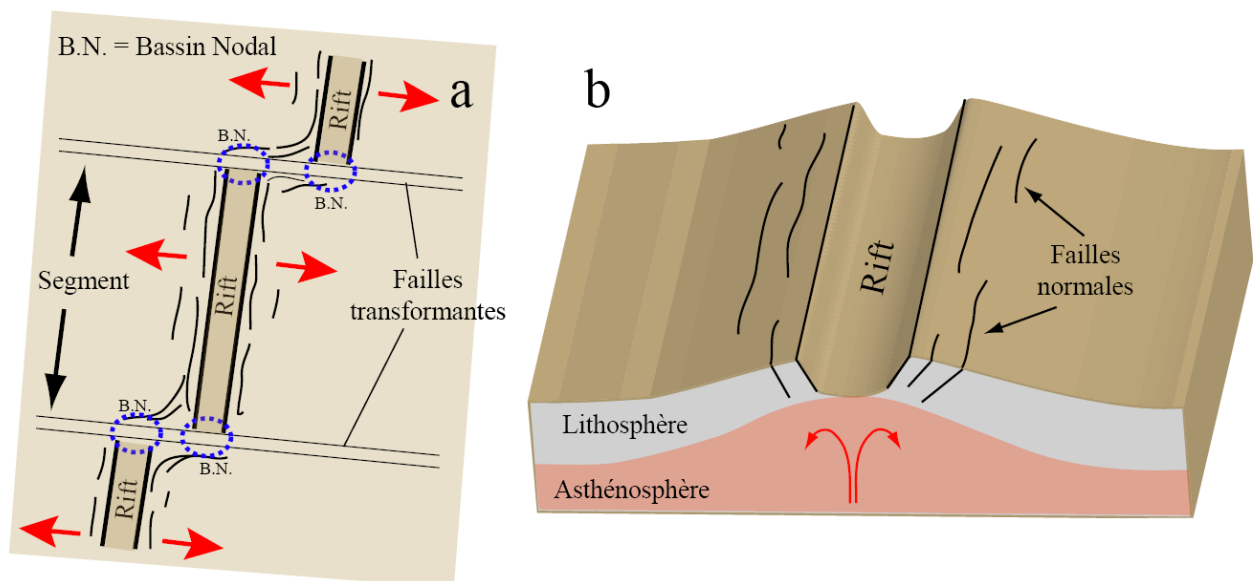


Figure 2 : a) Carte schématique représentant trois segments de dorsale recoupés par deux failles transformantes. (b) Bloc-diagramme représentant un segment de dorsale.

### 1.2) Vitesses d'expansion océanique

Le volume de magma émis au niveau d'une dorsale, et donc la vitesse de formation de la lithosphère océanique, est fonction du taux de fusion partielle du manteau sous-jacent. La vitesse de divergence permet ainsi de définir deux grands types opposés de dorsale médio-océaniques : les *dorsales rapides* et les *dorsales lentes*.

Avec une vitesse d'expansion supérieure à 10 cm par an (Lonsdale, 1977), la dorsale sud-pacifique constitue le meilleur exemple de dorsale rapide. L'importante activité volcanique qui y règne lui confère une géométrie caractéristique qui s'exprime par l'absence de rift marqué. Les principales unités structurales composant une ride rapide ont été décrites dans un modèle présenté lors de la conférence de Penrose (1972). D'après ce modèle théorique, partiellement vérifié dans l'ophiolite d'Oman, plusieurs unités bien distinctes composent la croûte océanique. Ainsi, en forant au niveau de l'axe de la dorsale, on retrouvera successivement : 1) les sédiments, 2) les basaltes en coussin (« *pillow-lavas* ») sur quelques centaines de mètres, 3) un complexe filonien homogène, 4) des gabbros isotropes puis des gabbros lités formant une couche de quelques kilomètres (3 à 5 km), le tout surmontant le manteau supérieur (5). La nature des roches ultrabasiques composant le manteau est relativement variable d'un point de vue chimique. Cette question sera d'ailleurs évoquée plus en détail dans les chapitres suivants. D'après le modèle de Penrose, la lithosphère océanique créée au niveau des dorsales possède une épaisseur proche de 10 kilomètres.

### 1.3) Le cas particulier des dorsales lentes

Les dorsales lentes, représentées par la dorsale Atlantique et sud-ouest indienne, contrastent avec les dorsales rapides sur de nombreux points. Le plus évident est leur vitesse d'expansion (de 5 à 20 mm par an) qui est largement inférieure à celle des dorsales rapides. Dick et al. (2003) estiment que plus d'un tiers des dorsales sur Terre ont des vitesses inférieures à 20 millimètres par an, et sont par conséquent des dorsales lentes. La vitesse d'expansion peut parfois même être inférieure au mm par an dans certains segments de dorsale dits « ultra-lents ». C'est le cas de la dorsale sud-ouest indienne, qui a été largement étudiée depuis la fin des années 1990 (Ligi et al. 1999 ; Mitchell et al., 2000 ; Dick et al., 2003). Ce paramètre tient un rôle important puisqu'il contrôle aussi bien la morphologie de la dorsale, que l'organisation des unités géologiques qui la compose. Dans le cas de la dorsale médio-atlantique (MAR), on observe également un découpage

très prononcé de la dorsale elle-même, en plusieurs segments reliés par des failles transformantes. Chaque segment peut mesurer plusieurs centaines de kilomètres et le décalage longitudinal entre deux segments de dorsale peut également atteindre la centaine de kilomètres. Au niveau de la MAR, les fluctuations et la faiblesse de l'activité volcanique entraînent de grandes hétérogénéités structurales au sein de la croûte, aussi bien en latitude, le long d'un segment de dorsale (généralement d'orientation Nord-Sud), qu'en longitude. Les mesures de gravimétrie ont notamment révélé des anomalies de Bouguer négatives dans les cœurs de segments, alors que des anomalies très positives ont été mesurées au niveau des zones transformantes (Cannat et al., 1991 ; Mamaloukas-Frangoulis et al., 1991 ; Dick et al., 2001). Ces résultats furent interprétés comme des différences nettes de lithologie entre le centre et les extrémités de segment de dorsale, situées au niveau des failles transformantes. Les disparités observées sont dues à l'accrétion magmatique qui s'avère être plus intense au centre d'un segment où l'épaisseur moyenne de croûte sera plus importante qu'aux abords des deux failles qui l'encadrent. Le modèle lité proposé à la conférence de Penrose, 1972 n'est donc pas adapté pour décrire ce type de lithosphère océanique. A la suite d'études réalisées sur des roches ultrabasiques récupérées lors de dragage au niveau des dorsales lentes, une couche mantellique partiellement serpentinisée avait été imaginée par Hess (1962) comme une unité uniforme faisant partie intégrante de la croûte océanique. Cet auteur proposa notamment l'isotherme 500°C comme la limite entre la croûte et le manteau. Cette hypothèse intègre, de fait, les roches d'origine mantelliques refroidies à la croûte océanique.

Dans les contextes de dorsales lentes, les affleurements de roches ultrabasiques peuvent se mettre en place suivant deux processus distincts. Dans le premier cas, la tectonique locale permet à des roches situées sous une croûte gabbroïque d'être en contact avec de l'eau de mer grâce, par exemple, au jeu d'une faille ayant une forte composante normale (zone 1 sur Figure 3). C'est le cas de la plupart des unités ultrabasiques situées au niveau des bassins nodaux et des grandes failles transformantes (Bonatti et al., 1968 ; Aumento et Loubat, 1971 ; Bonatti et al., 1976 ; Karson et al., 1987 ; Cannat, 2003). Dans le deuxième cas, la faiblesse de l'activité volcanique ne permet simplement pas de constituer une couche continue de basalte et gabbro (zone 2 sur Figure 3). Il en résulte que de larges portions mantelliques se retrouvent non recouvertes de basalte, et affleurent ainsi directement sur le fond océanique (Tucholke et Lin, 1994 ; Dick et al., 2003).

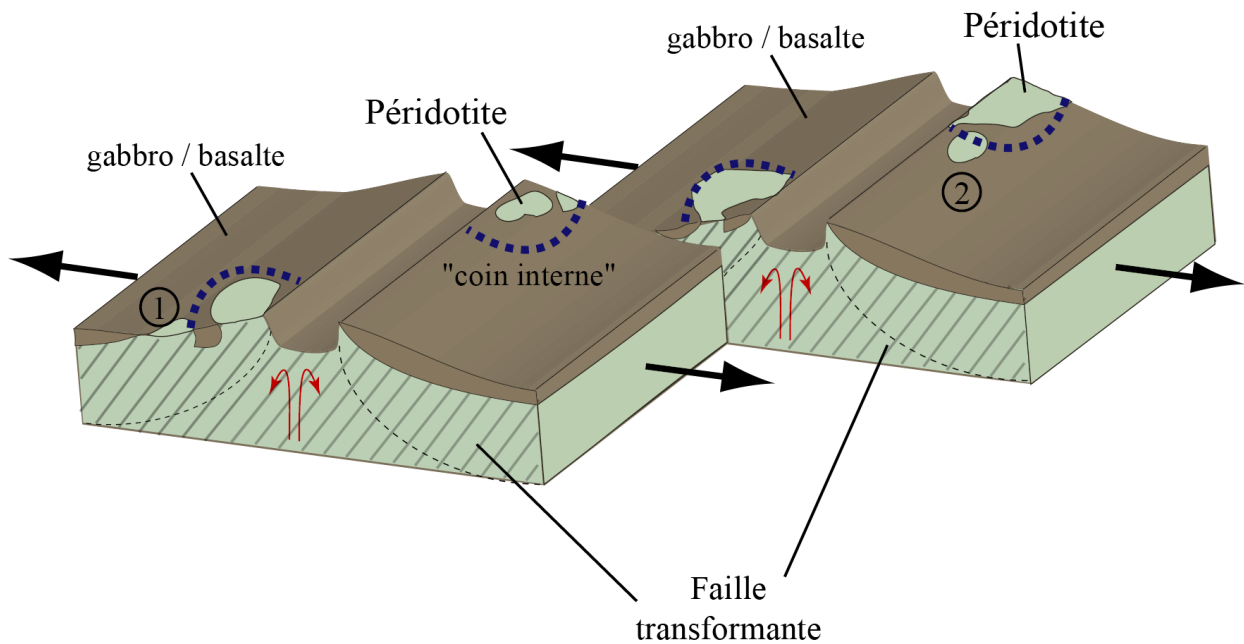


Figure 3 : Schéma simplifié illustrant deux segments de dorsales lentes encadrés par deux failles transformantes (zones hachurées). Les zones d'affleurement de roches mantelliques sont indiquées en vert clair alors que la couche de composition basaltique est représentée en marron.

Dans les deux cas, ces zones se trouveront préférentiellement aux extrémités de segments où les volumes de roches magmatiques émis sont généralement plus faibles qu'en leur centre (Severinghaus et MacDonald, 1988 ; Tucholke et Lin, 1994 ; Cannat et al., 2009). En particulier, les données géophysiques et les campagnes d'échantillonnage du plancher océanique sur la MAR ont montré que les péridotites affleuraient majoritairement sur le « coin interne » formé par l'intersection entre les failles transformantes et l'axe de la ride (Escarlin et Cannat, 1999 ; Smith et al., 2008 ; Cannat et al., 2009). Pour caractériser les zones couvertes par des roches mantelliques sur des grandes étendues, l'étude combinée des anomalies de Bouguer et de la bathymétrie se révèle assez fiable. Ainsi, les affleurements de roches ultrabasiques se caractérisent à la fois par des anomalies de gravité moins négatives que dans les zones couvertes de basaltes, mais présentent aussi une topographie moins lisse que les régions situées sur des roches basiques (Cannat et al., 1995, 1997). Une première estimation réalisée par Cannat et al. (2004, 2010) conclue que la surface du plancher océanique occupée par des roches ultrabasiques est proche de 9 % au niveau de la MAR à 23°N.

## 2) HYDROTHERMALISME AU NIVEAU DES DORSALES

---

En Sciences de la Terre, l'« hydrothermalisme » se rapporte à l'ensemble des réactions chimiques mises en jeu lors de l'interaction entre des roches et des fluides de hautes températures.

### 2.1) Découverte des sites hydrothermaux

Dès les années 1960, la présence de fortes concentrations en métaux lourds (Fe, Mn, Ni) dans les sédiments récoltés à proximité des dorsales, a été attribuée à une circulation hydrothermale capable d'extraire ces différents métaux de la croûte océanique (Bonatti et Joensuu, 1966 ; Boström et Peterson, 1966 ; Bender et al., 1971 ; Corliss, 1971 ; Piper, 1973). Dans le même temps, des observations naturelles réalisées sur des sections aériennes d'ophiolite sont venues corroborer la thèse d'une circulation de fluides dans le plancher océanique (Gass, 1968 ; Coleman, 1971 ; Dewey et Bird, 1971 ; Muchlenbachs et Clayton, 1972ab ; Hart, 1973). En 1977, lors d'une mission américaine effectuée à bord du submersible Alvin, une équipe d'océanographes dirigée par John B. Corliss découvre des communautés animales foisonnantes à plus de 2500 m de profondeur, au niveau de la dorsale Galapagos. En plus des colonies de bivalves, de nouvelles espèces animales sont découvertes à proximité de sources hydrothermales « tièdes » dont les températures avoisinent les 20°C, température pouvant apparaître comme chaude en comparaison des basses températures de l'eau de mer à ces profondeurs (2°C). Deux ans plus tard, une autre plongée à bord de l'Alvin permet aux océanographes de découvrir de véritables oasis de vies autour de cheminées hydrothermales actives, dont les fluides sont émis à hautes températures, et qui sont connues sous le nom familier de « fumeurs noirs » (ou *black smokers* en anglais) (Corliss et al., 1979b). En plus de présenter des températures extrêmes, oscillant généralement entre 320°C et 400°C, les fluides des fumeurs noirs sont très enrichis en métaux et sulfures. Lorsque ces fluides très chauds entrent en contact avec l'eau de mer, le choc thermique produit une précipitation intense de micro-particules se traduisant, à plus grande échelle, par la formation d'un panache sombre évoquant un panache de fumée (d'où l'appellation abusive de « fumeurs », voir Figure 4a) (Lupton, 1995 ; Elderfield et Schultz, 1996). Il est cependant important de signaler que la couleur des panaches issus des fumeurs n'est pas toujours sombre. En effet, suivant la composition et la température des fluides émis, les panaches peuvent

parfois présenter des couleurs plus ou moins claires, voire transparentes (Figure 4b). Dans ce cas là on parlera de « fumeurs blancs » (*white smokers* en anglais) et de « fumeurs transparents » (Charlou et al., 2000). Enfin, l'activité hydrothermale peut également se traduire par une diffusion plus discrète des fluides à travers le plancher océanique via des « diffuseurs » dont l'abondance et les débits restent difficilement quantifiables.

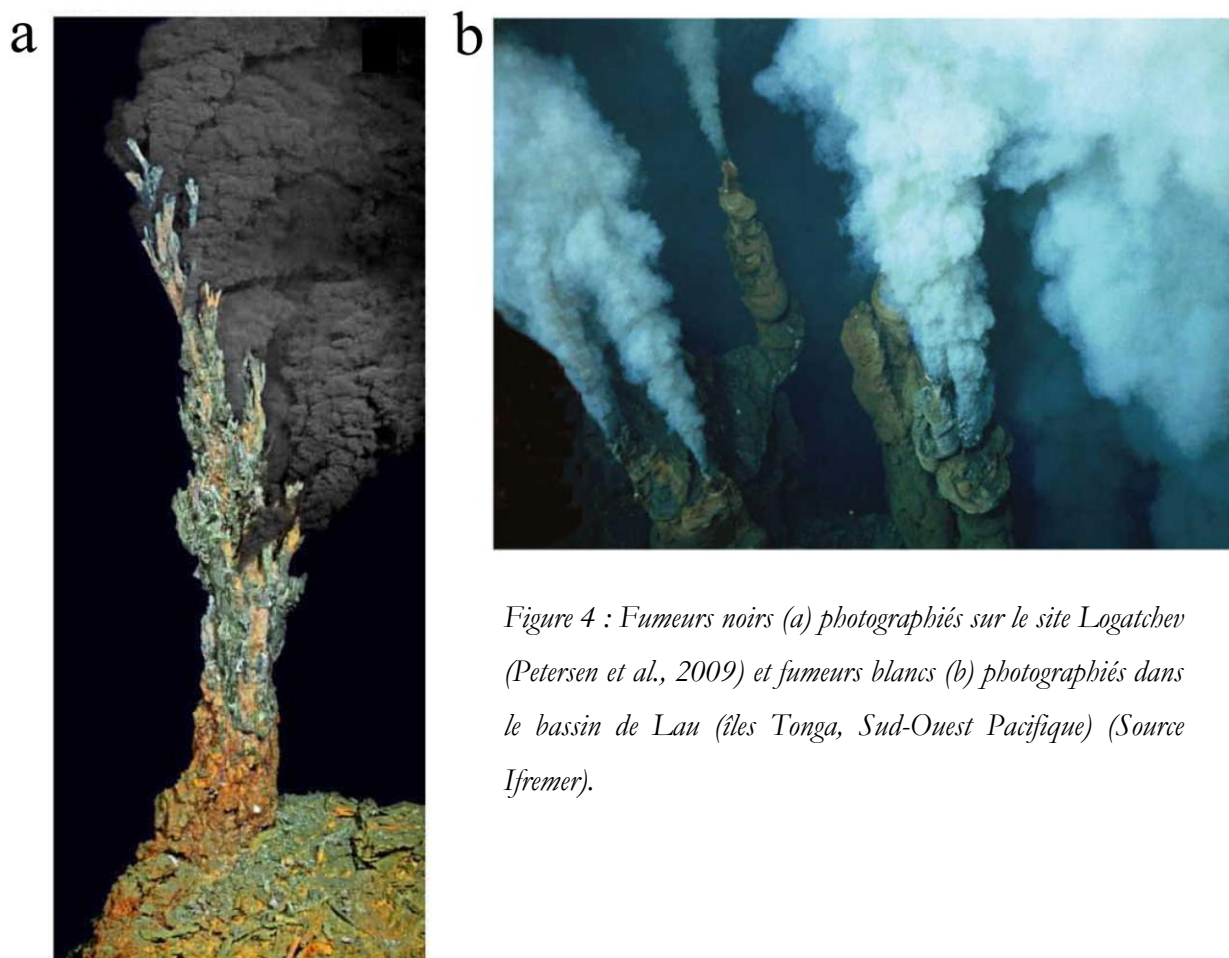


Figure 4 : Fumeurs noirs (a) photographiés sur le site Logatchev (Petersen et al., 2009) et fumeurs blancs (b) photographiés dans le bassin de Lau (îles Tonga, Sud-Ouest Pacifique) (Source Ifremer).

## 2.2) Organisation spatiale d'un réseau hydrothermal sous-marin

### 2.2.1) Mise en place d'une boucle hydrothermale

La mise en place d'une source hydrothermale, qu'elle soit terrestre ou sous-marine, requiert trois conditions essentielles : tout d'abord (1) un gradient thermique, nécessitant la présence d'une source de chaleur (habituellement d'origine magmatique), (2) un réservoir de fluides froids, la plupart du temps constitué d'eau liquide, et (3) une zone dites de « charge et décharge » dans

laquelle le fluide peut circuler, gravitairement ou pas, afin de réagir avec l'encaissant par hydrothermalisme.

Sur le plancher océanique, ces conditions sont principalement réunies au niveau des dorsales océaniques, expliquant ainsi la découverte de nombreux champs hydrothermaux le long des différentes rides explorées. L'intense activité volcanique qui y règne favorise la formation de réseaux de failles permettant l'infiltration d'eau de mer dans la croûte océanique. A l'approche de la chambre magmatique, l'augmentation progressive de la température du fluide entraîne une réaction avec les roches encaissantes. Les processus de dissolution, de précipitation, ainsi que les transferts élémentaires associés, vont être à l'origine d'une profonde transformation minéralogique du protolithe. L'ensemble de ces processus constitue le « métamorphisme hydrothermal ». Dans une phase ultime, le fluide chaud remontera à grande vitesse, de manière quasi-adiabatique, jusqu'au plancher océanique où il formera des cheminées hydrothermales.

Si cette description permet de comprendre le fonctionnement d'une boucle hydrothermale de manière simple, il est évident que ce schéma réducteur n'est plus approprié lorsque l'on considère les variabilités de structures, de protolithes, et de conditions pression-température observées entre les différents sites hydrothermaux. Il faut également prendre en compte les évolutions temporelles de ces processus qui s'inscrivent dans une durée de vie limitée pour chaque site. A l'aide d'un modèle simple à une dimension, Lister (1974) propose l'existence d'un front de fissuration (« crack front ») se propageant en profondeur au cours de l'altération hydrothermale. Celui-ci serait directement lié à la rétractation thermique des roches, elle-même causée par un contact brutal entre l'eau de mer (froide) et la jeune croûte océanique encore chaude (600-700°C). Notons que, dans le cas particulier d'une circulation de fluide au sein d'un matériel ultramafique (type péridotite), l'avancée du front de fissuration sera alors favorisée par la cristallisation de minéraux de faible densité comme la serpentine. En effet, l'augmentation de volume induit par la formation de ce minéral est susceptible de créer des fractures dans l'encaissant, accentuant ainsi le processus d'altération. D'une manière générale, Lister estime qu'un espace de l'ordre de 1 ou 2 m entre les fissures, raisonnable dans ce genre d'environnement, est suffisant pour expliquer un refroidissement homogène à l'échelle de la croûte. Il considère également que la vitesse de propagation de ces fissures est largement supérieure (plusieurs mètres par an) à la vitesse d'expansion de la dorsale (quelques cm/an). En conséquence, l'activité hydrothermale serait un processus intermittent, présentant une durée de vie assez faible (quelques milliers d'années) comparée aux temps de vie (plusieurs dizaines de millions d'années) des processus géologiques mis en jeu dans un contexte de dorsale (Lalou et al., 1982, 1993, 1996 ; Kuznetsov et al., 2006).

### 2.2.2) Evolution temporelle d'une boucle hydrothermale (modèle de Lister)

En raison du manque de données de terrain dans ce type de contexte, Lister (1980) fait parti des rares auteurs à s'être intéressés à la fois à la structure, la géométrie, et l'évolution temporelle d'un système hydrothermal. Il a ainsi défini un modèle expliquant l'évolution structurale d'une boucle hydrothermale en fonction du temps en quatre étapes principales (Figure 5).

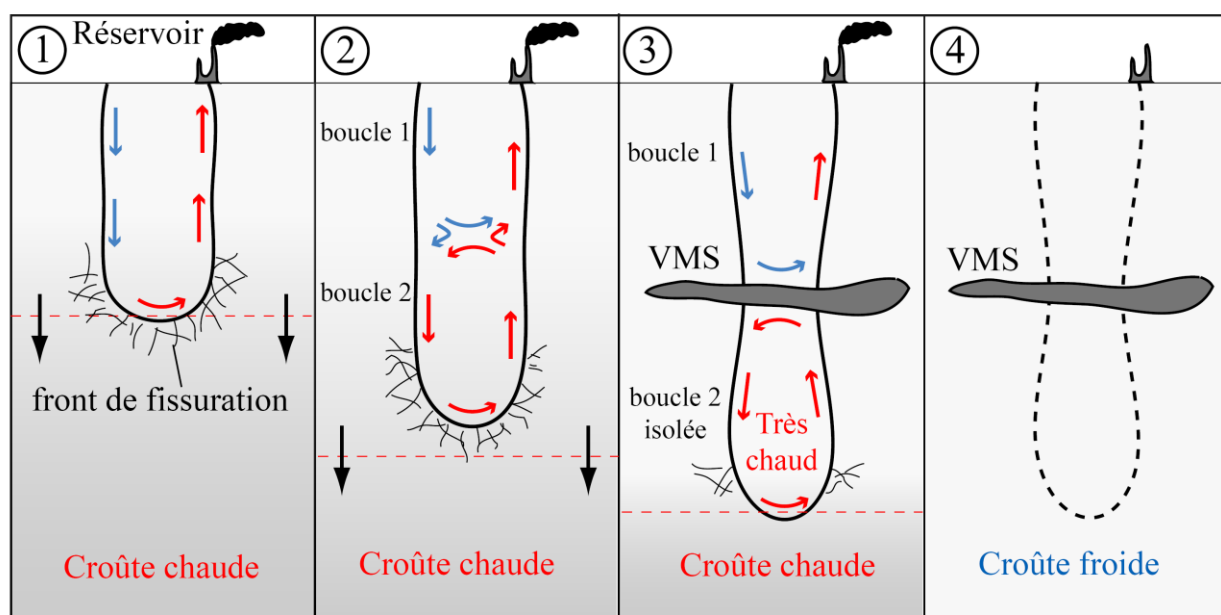


Figure 5 : Evolution temporelle d'un site hydrothermal en contexte basaltique, d'après le modèle de Lister.

Dans une première étape, une boucle unique et de taille réduite se met en place. Les fluides descendent de plus en plus profondément en fonction de l'avancée du front de propagation et peuvent atteindre une profondeur maximale de 2 ou 3 km. Les fluides présentent alors des températures s'échelonnant entre 200 et 350°C. Cette configuration stable peut changer si les fluides continuent de progresser en profondeur et atteignent des températures plus élevées (> 370°C). Dans ce cas là, l'édifice devient instable et deux boucles hydrothermales distinctes mais reliées entre elles se forment : c'est la deuxième étape. La boucle supérieure présente alors des caractéristiques proches de celle décrite lors de la première étape alors que la boucle inférieure est constituée de fluides plus chauds. L'augmentation de température entraîne une accélération des réactions hydrothermales. Ces dernières deviennent même plus rapides que la vitesse de propagation du front de fissuration. Les apports extérieurs d'eau de mer étant faibles, le fluide de cette boucle devient de plus en plus réducteur, acide et concentré en éléments dissous. Il en



résulte une précipitation intra-crustale de sulfure au contact de l'eau plus « fraîche » de la boucle supérieure. Ce processus forme alors un dépôt massif de sulfure (Voir figure 5). Ce sont ces mêmes dépôts qui, une fois mis à la surface par le jeu de la tectonique plusieurs millions d'années plus tard, vont former des gisements de sulfure et métaux appelés VMS pour Volcanogenic Massive ore Sulfides (Scott, 1985 ; Large, 1992 ; Ohmoto, 1996 ; Hannington et al., 1997). Cette couche de sulfure va sceller la séparation entre les deux boucles et le système hydrothermal entrera ainsi dans une troisième étape durant laquelle les fluides de la boucle inférieure vont de nouveau se réchauffer. Leur température atteint alors le point critique de l'eau et les fluides passent dans un état dit « supercritiques ». Dans ces conditions, des séparations de phases peuvent survenir (Sourirajan et Kennedy, 1962 ; Bischoff et Rosenbauer, 1984, 1987). Des saumures denses et enrichies en calcium vont lentement migrer gravitairement vers les zones les plus profondes, alors que des phases plus légères, essentiellement constituées de gaz rejoindront les parties supérieures de la boucle hydrothermale (Bischoff et Rosenbauer, 1989 ; Nehlig, 1993). Lorsque l'équilibre de température est atteint dans la boucle inférieure, le gradient thermique qui sert de moteur au système de circulation des fluides s'arrête peu à peu et le site hydrothermal meurt alors rapidement. Au bout de quelques millions d'années, et parallèlement à l'éloignement de la source de chaleur (chambre magmatique de la dorsale), la cristallisation de minéraux de basses températures cimente peu à peu les fissures encore ouvertes, arrêtant définitivement tout processus d'altération. Pour de plus amples informations, le lecteur intéressé se dirigera vers l'article de Honnorez (2003).

### 2.3) Minéralogie et chimie des fluides

Il existe une grande variété de sites hydrothermaux sous-marins. Comme mentionné précédemment, cette diversité est principalement associée aux conditions pression-température, au rapport eau/roche, ainsi qu'à la nature minéralogique du protolithe. On distingue ainsi deux grands types de contextes hydrothermaux : les *systèmes basaltiques* et *ultrabasiques*.

#### 2.3.1) Contexte basaltique

La plupart des champs hydrothermaux sous-marins situés au niveau des dorsales médio-océaniques sont associés à l'altération de roches ayant une composition de basalte (ou gabbro). Des dragages et forages ont permis de déterminer l'organisation structurale des différentes roches altérées sur ces sites (Haymon and Kastner, 1981 ; Thompson et al., 1987 ; Rona et al., 1993 ; Hannington et al., 1997 ; Tivey et al., 1995 ; Teagle et al., 1998). Dans la plupart des cas, les minéraux constitutifs du basalte (pyroxènes et feldspaths) vont principalement s'altérer en paragonite, chlorite, quartz et former *in fine* d'importants dépôts d'oxydes et sulfures polymétalliques (Chan et al., 1992 ; German et al., 1993 ; Mills et al., 1994 ; Lupton, 1995 ; Mills and Elderfield, 1995a ; Feely et al., 1998). La chlorite et la paragonite cristalliseront essentiellement en profondeur alors que la pyrite et les autres sulfures vont former des brèches silicifiées ainsi que des dépôts massifs de pyrite sur plusieurs mètres d'épaisseur. Notons que la plupart des auteurs s'accordent pour dire que la couche profonde, de composition gabbroïque, n'est généralement pas considérée comme hydrothermalisée.

La composition des fluides a également été mesurée *in-situ* à de nombreuses reprises à l'aide des submersibles (Von Damm et al., 1985 ; Campbell et al., 1988 ; James et al., 1995 ; Charlou et al., 1996bc). Malgré une variabilité compositionnelle parfois importante, les fluides émis par les fumeurs noirs sont le plus souvent enrichis en métaux dissous comme le Fe, Zn, Mn (quelques mol.L<sup>-1</sup>), ainsi qu'en gaz comme le H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub>, à hauteur de quelques mmol.L<sup>-1</sup>. Dans le cas des fumeurs blancs, rapidement évoqués dans la partie 2.1 de ce chapitre, les températures des fluides sont habituellement plus faibles (150-200°C) que celles mesurées sur les fumeurs noirs (300°C). De plus leur composition montre un enrichissement certain en calcium, silice, carbone, et barium étant à l'origine de la formation de complexes sulfatés et carbonatés (d'où la couleur claire caractéristique de ces cheminées). La composition particulière de ces fluides peut provenir à la fois d'un mélange important avec l'eau de mer, mais peut également être issue d'une séparation physique de la phase fluide lorsque celle-ci atteint la température d'ébullition : 400°C pour une pression de 300 Bar (Bischoff et Rosenbauer, 1984, 1989 ; Fournier, 1987 ; Goldfarb et Delaney, 1988 ; Butterfield et al., 1990 ; Alt, 1995).

### 2.3.2) Contexte ultrabasique

Comme cela a été rapidement évoqué dans la partie 1.3 de ce chapitre, certains champs hydrothermaux reposent sur un « bedrock » constitué de péridotite, dont la composition peut présenter une variabilité importante entre les pôles olivine, enstatite, et clinopyroxène. Avant de

subir des processus d'altération, les péridotites océaniques sont essentiellement composées de dunites, harzburgites et lherzolites (Bach et al., 2004 ; Kelemen et al., 2004 ; Paulick et al., 2006) dont la teneur modale en clinopyroxène n'excède généralement pas 20% sur la MAR (Bonatti et al., 1970, 1971, 1983 ; Obata et Thompson, 1981 ; Godard et al., 2008, 2009). Voir figure 6.

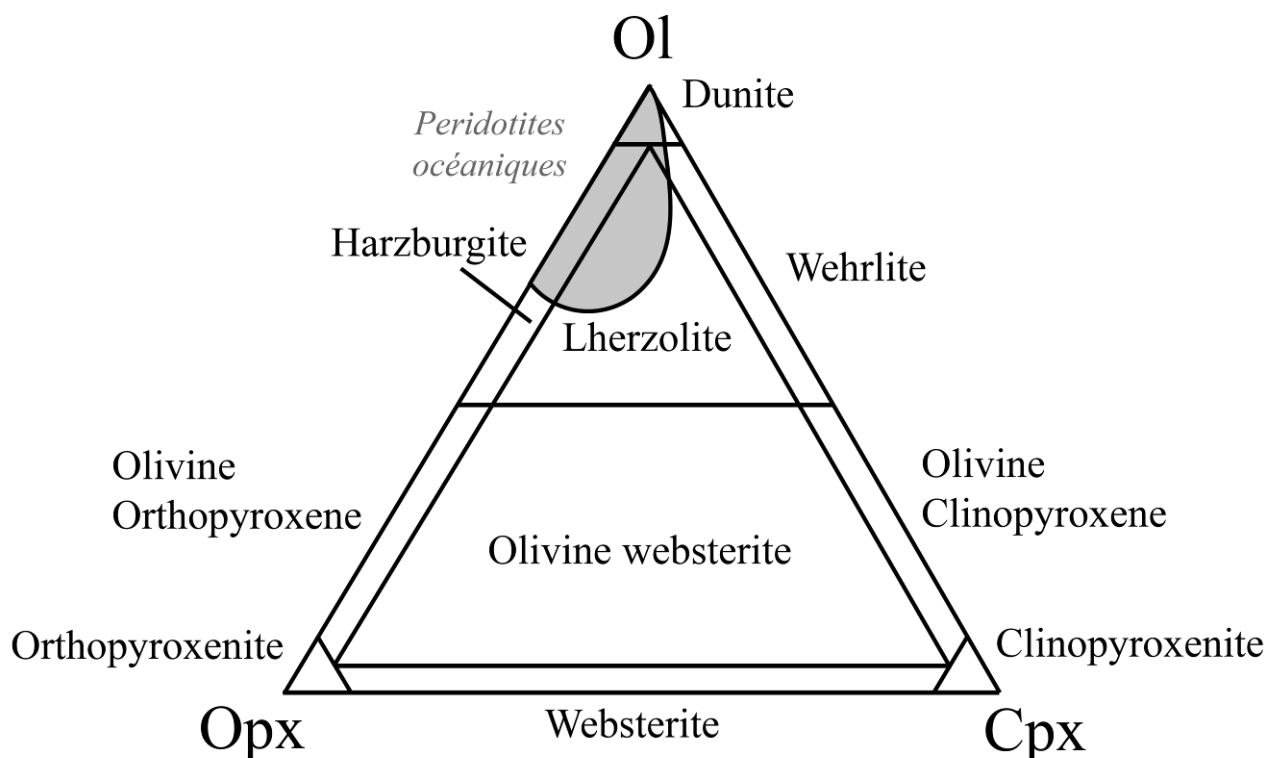


Figure 6 : Composition des péridotites océaniques (zone grisée) dans un diagramme ternaire olivine/opx/cpx, d'après Allen et Seyfried (2003).

Les échantillons de péridotite récupérés lors de dragages et forages le long de la MAR ont généralement subi des processus de serpentinisation plus ou moins avancés, dans des conditions de températures variées (Miyashiro et al., 1970 ; Wicks and Whittaker, 1977 ; Komor et al., 1985 ; Janecky and Seyfried, 1986 ; O'Hanley, 1996 ; Bach et al., 2004 ; Paulick et al., 2006). Actuellement, nous connaissons sept principaux systèmes hydrothermaux ultrabasiques, dont la plupart sont situés sur la dorsale médio-atlantique (Batuev et al., 1994 ; German et al., 1996 ; Donval et al., 1997 ; FLORES Cruise Report 1998 ; IRIS Cruise Report 2001 ; Kelley et al., 2001 ; SEAHMA Cruise Report 2003). Parmi ces systèmes, on distingue deux types de champs hydrothermaux :

- Des systèmes de basses températures : Saldanha (36°34' N), Menez Hom (37°8' N), Lost City (30° N), situés sur la MAR, ainsi que le « Prony needle » (« Aiguille de prony » en Nouvelle-Calédonie) située à des profondeurs beaucoup plus faibles.
- Des systèmes de hautes températures : Logatchev (14°45' N), Rainbow (36°14' N), et Ashadze (12°58' N). Ce dernier, découvert récemment (2003) et donc moins connu, ne sera donc pas étudié en détail dans cette thèse (Ondreas et al., 2007).

Dans cette étude, notre intérêt se portera donc sur les systèmes de hautes températures de Rainbow et Logatchev dans lesquels des concentrations élevées en hydrogène et en méthane ont été mesurées.

### 2.3.2.1) Site hydrothermal « Rainbow »

Le champ hydrothermal Rainbow est situé au sud de l'archipel des Açores (36°14' N–33°53' W) à une profondeur moyenne de 2300 m (Figure 7). Il est placé à l'intersection d'une faille qui décale les parties nord et sud du segment AMAR. Sa présence a été suspectée à la suite d'anomalies en  $^3\text{He}$ , Mn, et  $\text{CH}_4$  mesurées dans des fluides collectés entre 150 et 500 m au dessus du plancher océanique (Charlou et al., 1996a ; German et al., 1996 ; German et al., 1998). La première observation directe a été réalisée l'année suivante à bord du *Nautilus*, sous-marin utilisé lors de la campagne scientifique FLORES (Barriga et al., 1997 ; Fouquet et al., 1997). Les fumeurs actifs sont situés sur des roches ultrabasiques présentant une pente de 20° à vergence ouest. Ils recouvrent une zone rectangulaire d'environ 300 m de longueur dans la direction E-W sur 100 m de largeur (direction N-S) (Figure 7). La partie ouest du champ hydrothermal est caractérisée par une faille normale formant un mur de 25 m de hauteur qui offre la possibilité d'observer directement les serpentinites (principalement composée de la lizardite et magnétite) ainsi que le stockwerk (*stockwork* en anglais) sous-jacent (Marques et al., 2006). Celui-ci est constitué de veines de sulfures qui recoupent des serpentinites recristallisées (chrysotile). En dessous des fumeurs, les sulfures massifs laissent place à des dépôts non silicatés qui sont recoupés par des veines riches en minéraux sulfurés tels que la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) et la calcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ). La structure interne du site reste mal connue en raison de l'absence de forages effectués et/ou de données sismiques récoltées.

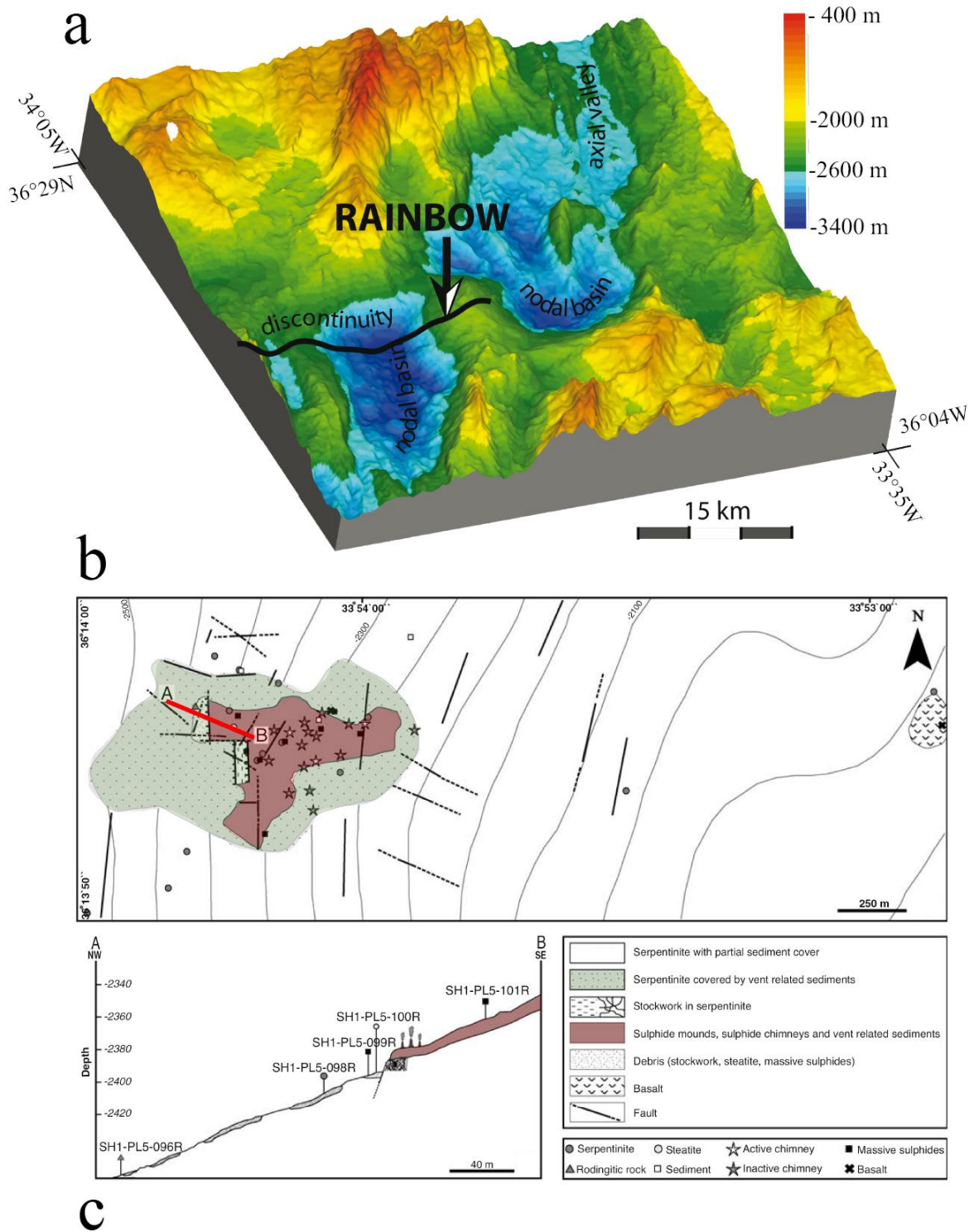
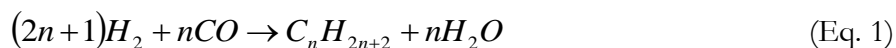


Figure 7 : (a) Carte bathymétrique du site hydrothermal Rainbow (d'après Cannat et al., 1999). Le site est situé à proximité d'un bassin nodal, à 2300 m de profondeur. (b) Carte géologique simplifiée montrant l'extension du site actif sur le fond océanique. (c) Coupe géologique traversant le champ de fumeurs (d'après Marques et al., 2006).

Le champ hydrothermal est lui-même composé d'une dizaine de fumeurs actifs (Charlou et al., 2002). A l'instar des cheminées situées en contexte basaltique, les fumeurs sont formés d'oxydes et de sulfures enrichis en Cu, Co, et Zn. En revanche, et contrairement à ces premiers, ils possèdent des concentrations élevées en nickel. En parallèle, les fluides collectés présentent des températures très élevées (jusqu'à 375°C), des pH très acides (2.8), et des concentrations faibles en silice (6.9 mM) si on les compare aux systèmes situés en contexte basaltique dont les teneurs en Si sont proches de 20 mM (Von Damm et al., 1985; Campbell et al., 1988 ; Von Damm, 1998). Les concentrations de magnésium sont encore plus faibles puisqu'elles sont considérées comme nulles. La détection du magnésium offre ainsi la possibilité de quantifier la contamination en eau de mer (Charlou et al., 2002). Les analyses ont également mis en évidence des concentrations en métaux (Mn, Fe, Co, Ni) et en éléments rares (REE pour Rare Earth Element) qui sont parmi les plus élevées jamais mesurées sur la dorsale Atlantique (Donval et al., 1997 ; Douville et al., 1997, 2002). Les spectres de terre rares révèlent des anomalies très positives en *Light Rare Earth Element* (LREE), ainsi qu'en Europium, en comparaison des compositions de fluides mesurées sur d'autres sites hydrothermaux situés en contexte basaltique, ou ultramafique comme Logatchev (Douville et al., 2002). Ces anomalies sont interprétées par ces auteurs comme le résultat d'une séparation de phases fluides s'initialisant dans des conditions de pression et température élevées. En effet, l'ébullition suivie du passage des fluides en état supercritique ( $T > 400\text{ °C}$ ) favorisent la formation de vapeur d'un côté, et de saumures denses enrichies en chlore et sodium de l'autre. L'existence de ces saumures sur Rainbow est, par ailleurs, confirmée par des concentrations en chlore très élevées (750 mM), supérieures à celles de l'eau de mer (550 mM). L'abondance de cet élément favorise ainsi la formation de complexes qui peuvent fractionner les terres rares légères et lourdes (HREE pour Heavy Rare Earth Element) de manière disymétrique (Ding et Seyfried, 1992 ; Haas et al., 1995 ; Shmulovich et al., 1999). Enfin, les mesures effectuées en chromatographie sur les gaz et les liquides récoltés ont révélées des concentrations inhabituellement fortes en  $H_2$  (16 mM) et  $CH_4$  (2.5 mM) qui sont associées aux réactions de serpentinisation (Charlou et al., 2002). En particulier, le méthane se forme par l'association de l'hydrogène avec des atomes de carbones lors de réactions de type « Fischer-Tropsch » (Kelley et Früh-Green, 1999 ; Holm et Charlou, 2001 ; Charlou et al., 2002 ; Sherwood et al., 2002 ; Foustoukos et Seyfried, 2004 ; McCollom et Seewald, 2006) décrites comme il suit :



Dans ce type de système hydrothermal, le carbone est fourni par le CO<sub>2</sub> issus de l'activité volcanique de la dorsale. Enfin, il est important de signaler que les fluides de Rainbow, analysés à de nombreuses reprises sur une période de 10 ans, ne montrent pas de changements significatifs de composition au cours du temps (Schmidt et al., 2007).

### 2.3.2.1) Site hydrothermal « Logatchev »

Le site Logatchev, situé bien plus au sud sur la MAR (14°45'N and 44°58' W), est localisé à une profondeur de 3000 m. Il a été découvert lors d'une expédition Russe en 1993-1994 (Bogdanov et al., 1995 ; Krasnov et al., 1995) sur une zone de fractures.

Les roches récupérées autour du site sont essentiellement constituées de péridotites et de gabbros (Cannat et al., 1992, 1995 ; Cannat, 1996 ; Bach et al., 2006 ; Paulick et al., 2006, Petersen et al., 2009). Les forages effectués lors de la campagne *ODP Leg 209* ont permis de mettre en évidence la présence de magnetite et de serpentine liées à l'altération de roche ultrabasiques. Ces premiers ont également révélé l'existence de tremolite et de talc, qui sont le plus souvent des produits résultant de l'altération de roches plus siliceuses et calciques comme le gabbro.

Le champ actif s'étend sur une longueur de 800 m suivant l'axe NW-SE, et 400 m suivant l'axe NE-SW (voir la carte présentée sur la figure 8). Il est parcouru par six zones actives de fumeurs noirs dont les températures de fluides, s'étalent sur une gamme allant de 175°C sur le site IRINA II, à 350°C sur le site B (Douville et al., 2002 ; Schmidt et al., 2007). Le site possède trois principaux groupements de fumeurs qui forment six sites actifs. En termes de température et composition, les fluides prélevés sur Logatchev présentent d'importantes similitudes avec ceux collectés sur Rainbow. Les solutions mesurées possèdent notamment des concentrations très faibles en silice (8.2-8.6 mM). De la même manière, la serpentinisation des péridotites se manifeste par des concentrations en H<sub>2</sub> (12-19 mM) et CH<sub>4</sub> (2.1-3.5 mM) élevées. Cependant, et contrairement à Rainbow, la composition des fluides semble légèrement évoluer entre 1996 et 2005 (Schmidt et al., 2007). De plus, les teneurs en chlore sont plus faibles que celles de l'eau de mer. Il n'est donc pas possible de mettre en évidence une éventuelle séparation de phase. Les teneurs en Cu, Co, Fe, Zn et LREE sont d'ailleurs assez faible, ce qui est en accord avec l'absence de complexation avec le chlore.



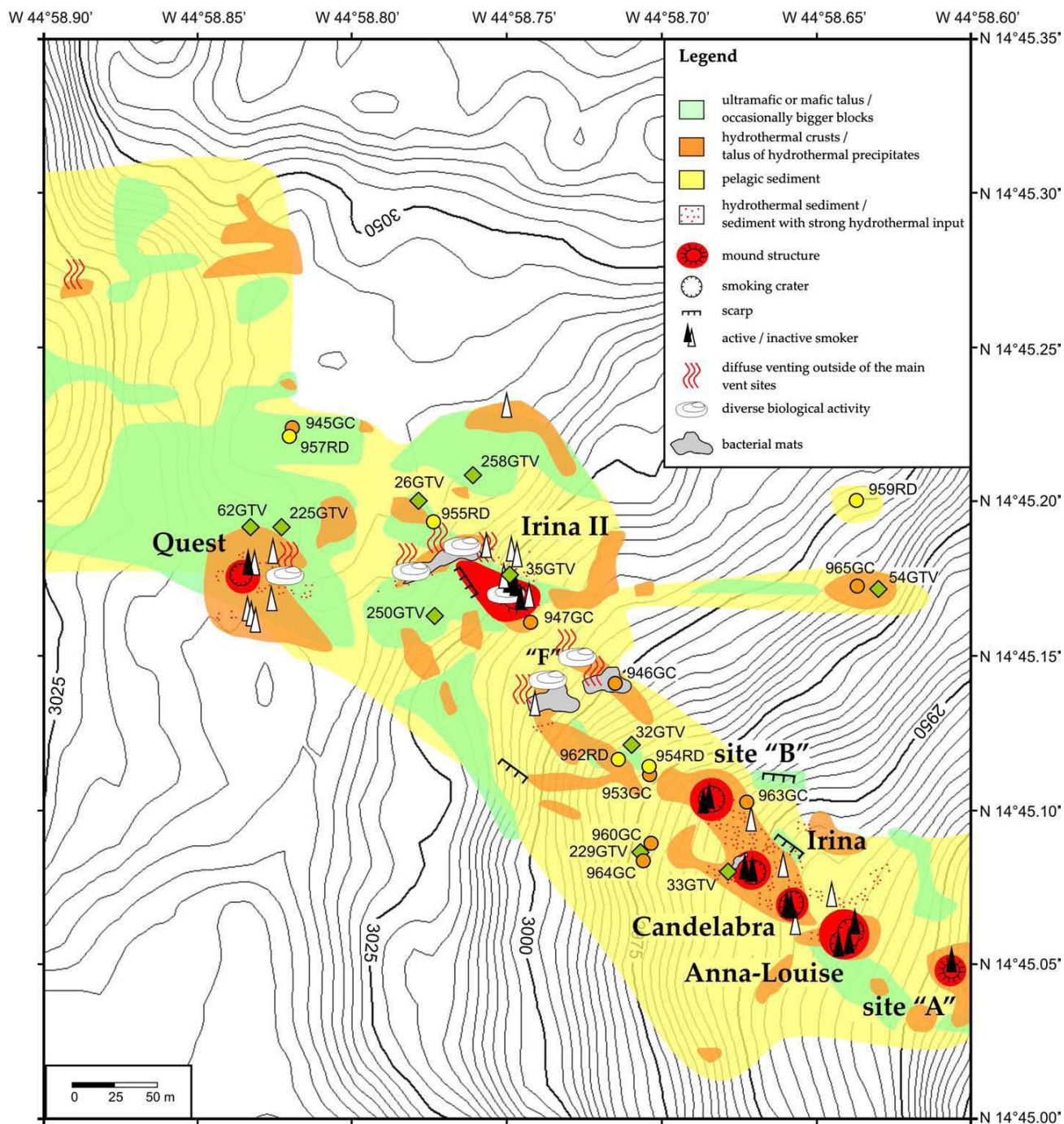


Figure 8 : Carte bathymétrique du site hydrothermal Logatchev, d'après Petersen et al. (2009). Les zones rouges représentent les dépôts de sulfures, alors que les triangles noirs indiquent la présence de fumeurs actifs.



### 2.3.2.3) Cas particulier du site « Lost City »

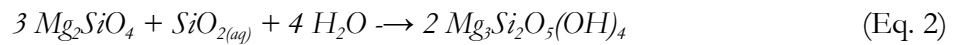
Le champ hydrothermal Lost City se situe sur la MAR, à 30°N et à 700 m de profondeur. Il constitue un cas très particulier, donc exceptionnel, de site hydrothermal localisé en contexte ultrabasique. Contrairement à Rainbow et Logatchev, il ne se trouve pas à l'aplomb de la dorsale mais en est distant d'environ 15 km (Kelley et al., 2001). L'éloignement de la source de chaleur (chambre magmatique) explique les températures assez basses (entre 50 et 70°C) mesurées sur ces fumeurs. Cela lui confère une chimie très singulière, caractérisée par des fluides très alcalins, riches en sulfate et magnésium, qui présentent des pH très basiques (8-9) comparés à ceux, acides, de Rainbow et Logatchev. Ainsi, les cheminées hydrothermales de Lost City ne sont pas constituées de sulfures et oxydes sombres, mais plutôt de carbonates (calcite, aragonite) et brucite leur donnant un aspect très clair. La chimie très particulière de ce site n'a pas été étudiée au cours de cette thèse.

### 3) SERPENTINISATION ET PRODUCTION D'HYDROGÈNE

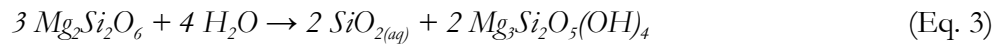
---

#### 3.1) Introduction

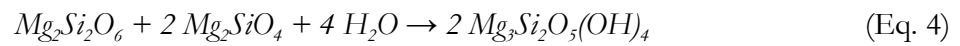
L'intérêt suscité par la découverte de Rainbow et Logatchev réside essentiellement dans les grandes quantités d'hydrogène et d'hydrocarbures ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , etc.) détectées dans les fluides collectés à la sortie des événements hydrothermaux. La formation de ces composés est directement liée à la transformation de l'olivine et du pyroxène, initialement présent dans la péridotite, en minéraux secondaires tels que la serpentine et les oxydes de fer (Moody, 1976 ; Frost, 1985 ; Janecky et Seyfried, 1986). Les réactions de serpentinisation des pôles magnésiens de l'olivine et du pyroxène s'écrivent respectivement :



et

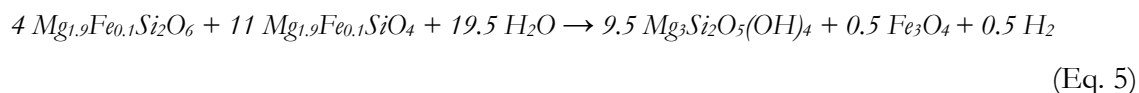


Dans le cas de l'hydrolyse de l'olivine, un apport en silice est nécessaire pour former de la serpentine alors que dans le cas de la dissolution du pyroxène, la réaction impose la formation de silice en plus de la serpentine. Il apparaît alors possible de cristalliser uniquement de la serpentine à partir d'un assemblage minéralogique bien défini et constitué d'olivine et de pyroxène. C'est le cas lors de la dissolution simultanée de 2/3 d'olivine et 1/3 de pyroxène :



On note que dans ce cas précis, la réaction ne produit pas d'hydrogène car aucun élément n'est susceptible de s'oxyder, et n'entraîne donc pas l'hydrolyse d'une molécule d'eau. Des études expérimentales (Allen et Seyfried, 2003 ; Allen et Seyfried, 2004 ; Seyfried et al., 2007) ainsi que des calculs thermodynamiques (McCollom et Seewald, 2001, 2003, 2007 ; McCollom et Bach,

2009 ; Palandri et Reed, 2004 ; Sleep et al., 2004 ; Klein et al., 2009) montrent que la production d'hydrogène dans ce type de contexte est liée à la cristallisation d'oxydes de fer, eux-mêmes issus de la dissolution de minéraux silicatés contenant du fer. En première approximation, la réaction correspondante peut s'écrire de la manière suivante :



L'apparente simplicité de cette réaction ne doit cependant pas faire oublier que la production d'H<sub>2</sub> associée à l'altération de péridotite est dépendante de nombreux paramètres tels que la quantité de Fe, de Si, et de Ca dans les roches ultrabasiques, du rapport eau/roche, ainsi que des conditions P-T. Malheureusement, ces paramètres sont difficilement contraints dans le milieu naturel. En effet, les gradients de températures et les déséquilibres chimiques observés dans les systèmes hydrothermaux naturels rendent la compréhension des processus d'altération assez difficile. C'est pourquoi des études expérimentales, couplées à des modélisations numériques, ont été réalisées afin de déterminer -au mieux- les conditions idéales permettant de produire de grandes quantités d'hydrogène. Ces études font l'objet d'une synthèse dans les deux sous-chapitres suivants.

### 3.2) Synthèse des études expérimentales

L'étude de Seyfried et Dibble (1980) constitue l'un des tous premiers essais d'altération hydrothermale de péridotite en laboratoire. Cette expérience a été réalisée en autoclave, à 300°C, 500 bar avec un rapport eau/roche égal à 20. Les auteurs se sont spécialement intéressés à la composition et l'évolution des solutions aqueuses, sans cependant mettre en évidence une production particulière d'hydrogène. Cette étude sert de précurseur à de nombreuses expériences similaires réalisées ultérieurement.

Par exemple, Berndt et al. (1996) sont parmi les premiers à s'intéresser à la production d'hydrogène associée à ce type de contexte. Ils ont réalisé un grand nombre d'expériences dans des capsules composées d'un alliage or/titane, sur une large gamme de pressions (277-397 bar) et températures (399-450°C). Cette expérience leur a permis de déterminer les facteurs contrôlant le fractionnement isotopique de l'hydrogène lors des séparations de phases (vapeur/saumure) qui

peuvent s'opérer à haute température dans certains sites hydrothermaux. Ils ont notamment mesuré des quantités plus élevées de deutérium dans les saumures (phase dense) que dans les vapeurs. Ils en concluent que les hautes concentrations en deutérium mesurées dans un fluide hydrothermal peuvent constituer une preuve d'un processus de séparation de phase en profondeur.

Plus récemment, et à la suite des modélisations thermodynamiques réalisées par Wetzell et Shock (2000) (voir sous-chapitre suivant), Allen et Seyfried (2003) ont altéré quatre assemblages ultramafiques différents en présence d'eau de mer (400°C, 500 bar). Ils ont ainsi fait réagir successivement (1) de l'olivine, (2) de l'orthopyroxène (enstatite), (3) une webstérite (assemblage constitué de 60 % d'enstatite et 40 % clinopyroxène), et enfin (4) un assemblage de composition lherzolitique. Les fluides ont été analysés à plusieurs reprises au cours de l'altération. Les éléments dissous ont été mesurés par ICP-MS, alors que l'hydrogène produit a été analysé par chromatographie en phase gazeuse (GC). Les produits minéralogiques n'ont fait l'objet que de mesures au MEB et n'ont pas été quantifiés durant cette expérience. En accord avec les données thermodynamiques connues, Allen et Seyfried (2003) montrent que l'altération de l'olivine est moins rapide que celle du pyroxène aux hautes températures (400°C). De manière très intéressante, ils soulignent le fait que la production d'hydrogène semble plus efficace lorsqu'il y a du pyroxène dans l'assemblage minéralogique de départ, et que par conséquent les compositions de fluides de Rainbow et Logatchev sont probablement contrôlées par l'hydrolyse du pyroxène.

Enfin, l'expérience menée par Seyfried et al. (2007) s'inscrit dans le prolongement de cette étude. Les auteurs ont cette fois porté une attention particulière sur le comportement du fer dans les produits secondaires nouvellement formés durant la serpentinisation. Ces auteurs ont fait réagir 40g de lherzolite naturelle avec de l'eau de mer dans une capsule flexible composée d'un alliage Au-Ti. L'expérience dura 8000 heures dans des conditions proches du milieu naturel : 200°C, 500 bar, et un rapport eau/roche proche de 1. Suivant le protocole utilisé par Allen et Seyfried (2003), les solutions aqueuses ont été analysées par ICP-MS pour les éléments dissous, par GC pour l'hydrogène, et par chromatographie ionique (IC) pour les anions. L'expérience montre que les concentrations de magnésium et de silice en solution chutent au bout de 2000 h d'altération en accord avec la cristallisation de serpentine. Dans le même temps, le calcium reste relativement stable tout au long de l'altération. Enfin, l'hydrogène dissout croît pour atteindre un plateau proche de 76 mM en fin d'expérience. Cependant, et contrairement à ce qui est prédit par la réaction 4, les analyses spectroscopiques des produits minéralogiques ne mettent pas en évidence la présence de magnétite. Les données obtenues en diffractions montrent de la serpentine, de la brucite, et des concentrations encore élevées en minéraux constitutifs de la

lherzolite (olivine, opx, cpx). Cela prouve que Seyfried et al. (2007) n'ont pas conduit la réaction de serpentinisation jusqu'à son terme. En revanche, les mesures Mössbauer utilisées leur ont permis de montrer que l'incorporation de  $\text{Fe}^{3+}$  dans la serpentine (déjà observée dans des roches naturelles) était assez importante dans des conditions expérimentales. Les analyses font état de rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  proches de 0.5 dans la serpentine.

Cette information est d'une grande importance puisqu'elle indique clairement que la formation d'hydrogène n'est pas seulement liée à la cristallisation d'oxydes mais qu'elle peut également avoir pour origine l'incorporation de  $\text{Fe}^{3+}$  dans la serpentine. Il en résulte que le rapport global de  $\text{Fe}^{3+}$  dans le système permet d'évaluer la quantité de dihydrogène formé.

### 3.3) Modélisations thermodynamiques

Depuis une dizaine d'années, l'apport de nouvelles données thermodynamiques relatives aux différents polymorphes de serpentine et aux conditions P-T rencontrées dans le contexte de dorsale océanique, ont permis d'effectuer les premiers modèles numériques fiables concernant l'altération hydrothermale des roches ultrabasiques. Wetzell et Shock (2000) sont parmi les premiers à avoir comparé les altérations respectives de basalte et péridotites par simulation numérique. Pour cela, ils ont utilisé le logiciel EQ 3/6 (Wolery, 1992 ; Wolery et Daveler, 1992) avec lequel ils ont fixé un rapport eau-roche égal à 1 avec une pression de 500 bar. Pour chaque produit de départ (basalte ou péridotite), ils ont modélisé une altération hydrothermale à l'équilibre, d'abord à 350°C, puis à 400°C. Les péridotites intégrées dans le modèle ont initialement des compositions de harzburgite et de lherzolite. En relatif accord avec le milieu naturel, les produits secondaires calculés sont essentiellement composés de serpentine (modélisée par de l'antigorite), de magnétite, et de chlorite. Néanmoins, si les concentrations calculées dans les solutions font apparaître de l'hydrogène, la concentration en silice (trop basse), et le pH (très basique) sont en désaccord avec les mesures réalisées sur Rainbow ou Logatchev. Il est intéressant de noter que les produits minéralogiques finaux calculés à l'équilibre présentent de grandes différences suivant la composition de la péridotite de départ, mais aussi suivant les températures utilisées.

Dans le but d'estimer la part de chaleur dégagée par le processus de serpentinisation, Allen et Seyfried (2004) ont réalisé des simulations numériques à l'aide du logiciel Geochemist's Workbench (Bethke, 1996) en y ajoutant les bases de données proposées par un autre programme de calculs thermodynamiques : SUPCRT92 (Johnson et al., 1992). Ils ont ainsi

modélisé l'altération d'une lherzolite (ol 75 vol%, opx 15 vol%, et cpx 10 vol%) à l'équilibre en présence d'eau de mer, pour des températures allant de 55 à 300°C, et des rapports eau/roche allant de 1 à 10. Les produits minéralogiques issus des modélisations sont la brucite, la serpentine, la calcite et anhydrite. Ils notent une faible cristallisation de serpentine pour les températures basses et montrent une diminution de la production d'hydrogène lorsque les rapports eau/roche sont élevés. Enfin, ces modèles montrent quelques limites puisque la dolomite et la monticellite apparaissent dans leurs calculs alors que ces phases n'existent normalement pas dans de tels contextes géologiques.

Certaines études ont montré la présence d'alliage fer-nickel (awaruite) dans les serpentinites (Frost, 1985 ; Alt et Shanks, 1998, 2003). Afin d'expliquer la cristallisation de tels minéraux, Sleep et al. (2004) ont modélisé la formation d'hydrogène pour différentes pressions et températures. Pour cela, les concentrations d'hydrogène ont été calculées à saturation pour différentes pressions (5, 50, et 500 bar) à l'équilibre avec une péridotite. Ils montrent que de grandes quantités d'hydrogène peuvent se former avec de fortes concentrations en fer dans la roche de départ. Pour expliquer la présence d'awaruite, ils proposent ainsi l'existence de poches fermées au sein de la croûte océanique présentant des surconcentrations en hydrogène.

Enfin, les effets de la température et du rapport eau/roche sur la production d'hydrogène ont été étudiés par McCollom et Bach (2009) à l'aide exclusive de calculs thermodynamiques. Ces auteurs ont utilisé EQ 3/6 pour simuler la serpentinitisation d'une harzburgite pour des températures allant de 50 à 400°C et des rapports eau/roche allant de 0,2 à 10. Les calculs, réalisés à l'équilibre, mettent en évidence deux limitations fortes de la production d'hydrogène pour les hautes (> 350°C) et basses températures (<200°C). La stabilité croissante de l'olivine avec la température freine la réaction de serpentinitisation, et donc la production d'hydrogène, au delà de 350°C. Aux basses températures en revanche, les effets combinés d'une cinétique faible et d'une incorporation de fer ferreux dans les produits d'altération comme la brucite empêche l'oxydation du fer, et donc la production d'hydrogène. Les compositions minéralogiques calculées à l'équilibre sont confirmées la même année par les simulations effectuées par Klein et al. (2009). Leurs modèles montrent que les paramètres de température et rapport eau/roche ont un réel impact sur le partage et l'état d'oxydation du fer dans les phases silicatées comme la serpentine. Ils estiment, dans le cas de l'altération d'une harzburgite, que le pic de production d'hydrogène est situé autour de 320-330°C. Les calculs montrent donc que les concentrations fluctuantes de fer ferrique dans la serpentine jouent un rôle essentiel dans cette production, au vue de la quantité de serpentine formée. A la suite de ces études expérimentales et numériques, il apparaît

donc évident que l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique est une clef pour mieux contraindre la production d'hydrogène.

Nous notons que les vitesses des processus mis en jeu lors de l'altération ne sont jamais calculées dans ces études. Ainsi, la cinétique de cristallisation de la serpentine en fonction des conditions P-T et physico-chimiques n'est pas bien contrainte. L'étude systématique des phases minérales cristallisant durant le processus de serpentinisation doit donc être clairement effectuée. Pour cela, nous devons déterminer la spéciation et le partage du fer à l'aide d'outils spectroscopiques dans le but de contraindre le rôle de chaque espèce minérale vis-à-vis de la production globale d'hydrogène. Cela nécessite de mener des expériences pour différentes températures, différentes chimies de fluides, et différents temps. De même, les effets induits par la présence d'un gradient thermique sur les processus de précipitation/cristallisation dans ce type de contexte n'ont jamais été étudiés auparavant. L'effet du gradient thermique doit donc également être pris en compte à l'aide d'expériences hydrothermales en utilisant les nouveaux outils de modélisation numériques actuellement disponibles.







## II. SYNTHÈSES, ANALYSE, MODÉLISATION



## 1) MÉTHODES DE SYNTHÈSE

---

Les synthèses expérimentales ont principalement été réalisées à l'aide d'une lherzolite granulaire (G-type), échantillonnée au maar de Borée (Massif Central, France), se présentant sous la forme d'inclusions dans une matrice basaltique. Cette péridotite a principalement été choisie en raison de son très faible degré d'altération. La roche est composée, en volume modal, de 65% d'olivine, 20% d'enstatite, 10% de diopside, et 5% de spinelle (Leggo and Hutchison, 1968 ; Mercier et Nicolas, 1975 ; Xu et al., 1998).

Le processus de serpentinitisation consiste en l'altération hydrothermale de minéraux ferromagnésiens à des pressions et des températures élevées. C'est pourquoi la synthèse de serpentine en laboratoire nécessite l'utilisation d'un matériel adapté. Pour mener à bien l'altération hydrothermale de péridotite, nous avons utilisé des récipients fermés, appelés *autoclaves*, ayant des parois suffisamment épaisses pour résister à la pression. Suivant les expériences effectuées, deux types d'autoclaves ont été utilisés :

- 1 - des autoclaves à gros volume.
- 2 - des autoclaves à joint froid.

Le principe de fonctionnement de ces outils et les protocoles mis en œuvre lors des manipulations sont expliqués en détail dans ce chapitre.

### 1.1) Autoclave à gros volume

#### 1.1.1) Caractéristiques de l'autoclave

Ces expériences ont été menées à l'Institut Français du Pétrole (IFP) dans des autoclaves de 250 mL, aussi appelés *autoclaves à prélèvements*, car ils sont équipés d'un système de prélèvement des gaz. La Figure 9 décrit le dispositif de manière schématique.

L'autoclave s'apparente à un cylindre de 16 cm de hauteur et de 8 cm de diamètre. Il est composé d'un alliage de nickel-molybdène, appelé *Hastelloy C*, auquel s'ajoute des éléments mineurs tels que le chrome, le cobalt ou le fer. Ce « super-alliage » est extrêmement résistant à la corrosion et supporte des températures très élevées, de l'ordre de 800°C. L'autoclave est inséré

dans un four dont la température est pilotée via un système informatique. La mise en pression est assurée à la fois par l'agitation thermique du milieu et par l'injection d'un gaz (Argon ou  $\text{CO}_2$  dans nos expériences). Notons que la limite de résistance du four à la pression ne nous permet pas d'appliquer des températures supérieures à  $350^\circ\text{C}$ . Enfin, un agitateur magnétique maintient les échantillons finement broyés en suspension. Ce dernier empêche les poudres de sédimenter au fond de l'autoclave et assure un contact permanent entre les grains et la solution aqueuse, garantissant ainsi le bon déroulement de la réaction.

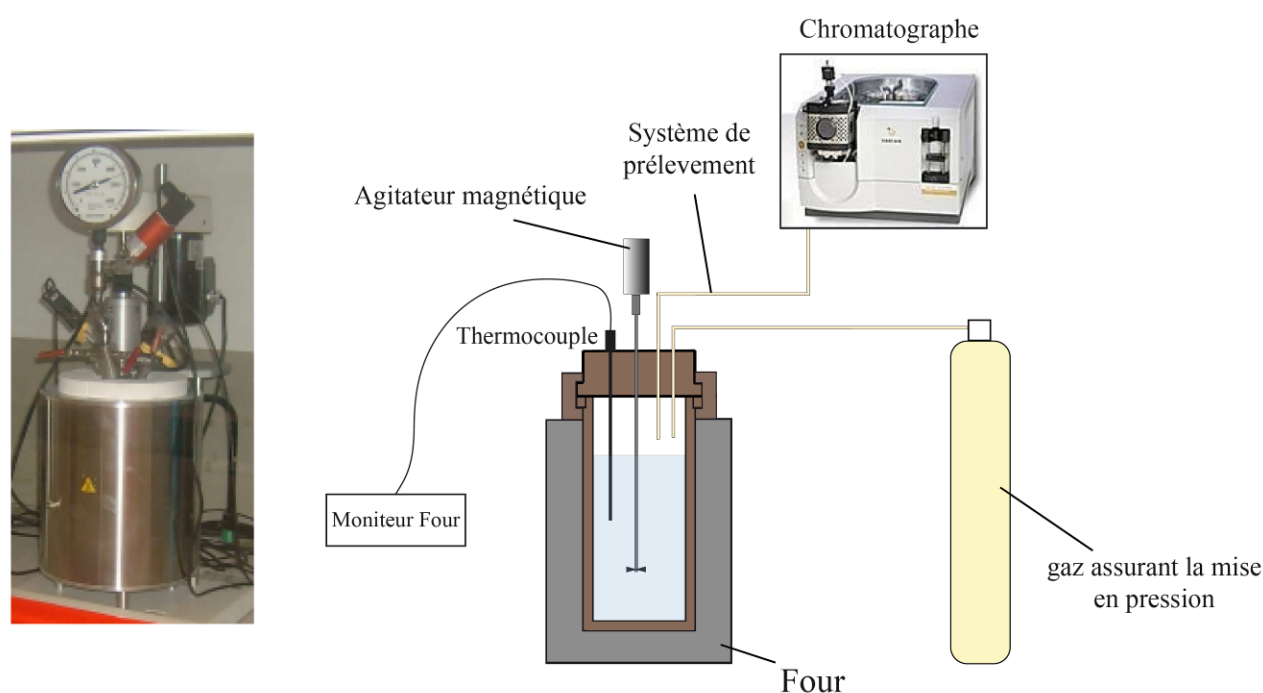


Figure 9 : Schéma simplifié présentant l'autoclave et son dispositif de mesures.

A la fin de chaque expérience, les gaz à hautes pressions sont dépressurisés à 3 bar par un système de vannes. Ils sont ensuite injectés dans un chromatographe en phase gazeuse.

### 1.1.2) Fonctionnement du chromatographe

Comme la plupart des chromatographes en phase gazeuse (GC), le GC VARIAN utilisé est équipé à la fois d'un système d'injection spécialement adapté aux tubes contenant les gaz, d'une colonne située dans un four permettant de séparer les molécules gazeuses, ainsi que d'un détecteur. Lors de nos mesures, nous avons suivi un programme préétabli et calibré qui permet de caractériser les atmosphères gazeuses de nos expériences.

La pression d'injection dans le GC, contrôlée manuellement par un manomètre très sensible, a été fixée à 3 bar. Le gaz est ensuite amené dans la colonne à chromatographie par l'intermédiaire d'un *gaz vecteur* inerte (azote). La colonne utilisée est dite *remplie*, car chargée de billes de silice qui constituent la *phase stationnaire*. En fixant préférentiellement certaines molécules en fonction de leur affinité, les billes vont séparer les principaux constituants du gaz. La rapidité du transfert dans la colonne est alors directement dépendante de la nature du gaz et de la température utilisée. Enfin, le gaz est mesuré par un système de détection composé de deux Thermal Conductivity Detectors (TCDs) sensibles à la différence de conductivité thermique entraînée par le passage des différents éléments constitutifs du gaz. Le chromatogramme ainsi obtenu exprime un signal de tension en fonction du temps. A chaque fois qu'une molécule de gaz est détectée, on obtient un pic de type Lorentzien. L'axe du temps (axe des abscisses) sur le chromatogramme est donc généralement corrélé au poids des constituants du gaz mesuré. L'équation suivante est typiquement utilisée pour calculer la concentration en hydrogène d'un mélange de gaz en mol%.

$$C_{H_2} = \frac{n_{H_2} \cdot p_{H_2}}{\sum_j n_j \cdot p_j} \quad (\text{Eq. 6})$$

où  $C_{H_2}$  est la concentration en hydrogène (mol%),  $n_{H_2}$  est le nombre de coup de l'hydrogène,  $p_{H_2}$  est le facteur de détection de l'hydrogène,  $n_x$  est le nombre « coups » correspondant au pic du gaz x, et  $p_x$  est un facteur de détection du gaz x, j correspond au nombre d'espèces gazeuses.

## 1.2) Autoclave à joint froid

### 1.2.1) Caractéristiques de l'autoclave

Ces expériences ont été réalisées au Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines où nous avons utilisé cinq autoclaves à joints froids. Ces autoclaves ont une forme cylindrique dont le diamètre varie de 3 à 3,5 cm. Ils sont insérés dans un four dont la température, contrôlée via une interface informatique, peut varier de 25°C à 600°C. La température est mesurée avec une précision de  $\pm 5^\circ\text{C}$  grâce à un thermocouple positionné au coin chaud de l'autoclave. La pression, contrôlée par un manomètre, est ajustée par l'injection d'un fluide sous pression (ici de

l'eau) jusqu'à 5 kbar. L'autoclave et son raccord à la « ligne de pression » sont présentés sur la figure 10.

S'il est impossible de réaliser des prélèvements *in-situ* sur ce type d'appareil, il est en revanche possible d'appliquer des pressions et des températures inaccessibles pour un autoclave à gros volume.

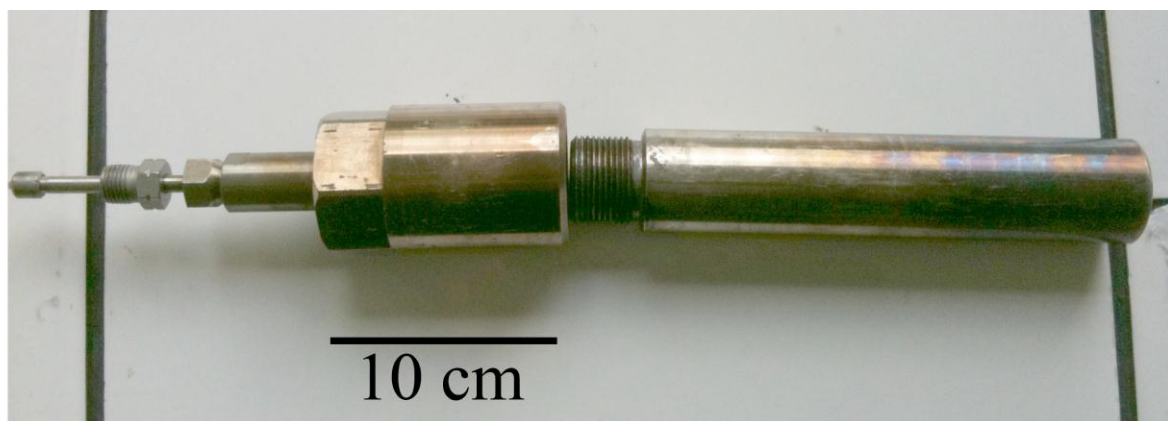


Figure 10 : Photographie de l'un des autoclaves à joint froid utilisé.

Contrairement aux autoclaves gros volumes, les autoclaves à joint froid ne sont pas directement remplis avec les produits expérimentaux. En effet, l'eau injectée (eau de distribution) pour assurer la mise en pression pourrait contaminer l'expérience. C'est pourquoi, il est nécessaire de préparer au préalable des capsules étanches et composées d'un matériau inerte, dans lesquelles les chargements et synthèses seront effectués. Dans nos expériences, nous avons utilisé des capsules en or pur (99,99 %). En effet, l'or très déformable s'écrase sous la pression fluide et permet ainsi de transmettre la pression à l'intérieur de la capsule en opposant une résistance mécanique négligeable.

Les capsules sont préparées à partir d'un tube en or de 4 mm de diamètre. Dans un premier temps, cela nécessite de découper la longueur voulue de tube. Ensuite, une des deux extrémités est soudée à la flamme afin de pouvoir remplir la capsule avec les échantillons expérimentaux (solides et liquides). Enfin, l'étanchéité du système est assurée par la soudure de la deuxième extrémité à l'arc électrique. Ce protocole permet de faire fondre instantanément le métal et évite ainsi l'évaporation non souhaitée de l'eau dans la capsule.

Dans le cas d'expériences réalisées à température uniforme, les capsules ont une longueur relativement courte : de 2 à 4 cm typiquement. Dans ce cas, l'autoclave est intégralement inséré dans le four. En revanche, pour une expérience réalisée sous gradient thermique, une petite capsule en or (1,5 cm de long) est remplie de lherzolite avant d'être perforée avec une pointe fine faisant des trous inférieurs à 100  $\mu\text{m}$ . Cette première capsule est ensuite introduite à l'intérieur

d'une grande capsule en or, d'environ 10 à 12 cm de longueur, que l'on remplit d'eau, et qui est positionnée à l'horizontale dans l'autoclave. La perforation de la microcapsule permet alors des échanges cationiques entre la lherzolite (située à l'intérieur de la microcapsule) et la phase aqueuse contenue dans le système (voir Figure 11). Les précipitations observées le long de la grande capsule ne sont donc pas liées au transport mécanique de particules solides, mais correspondent bien à un processus de dissolution-reprécipitation. Les dépôts observés sont issus d'une saturation élémentaire locale, pour une température donnée.

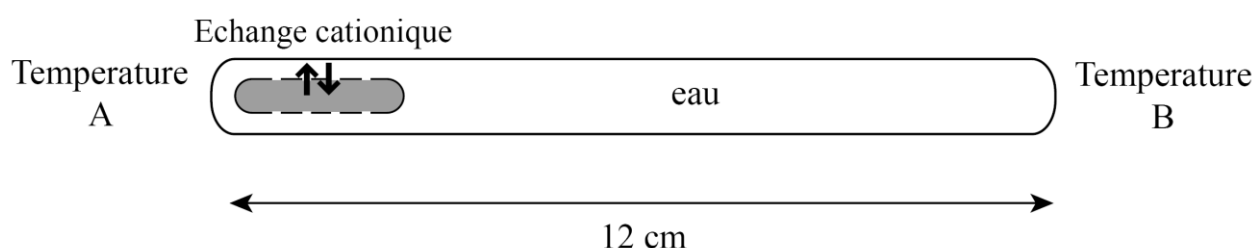


Figure 11 : Représentation d'une capsule sous gradient de température. La partie grise correspond à la microcapsule percée.

Lors de ce type d'expérience, une extrémité de l'autoclave est volontairement sortie du four pour générer une perte de chaleur importante, et créer ainsi un fort gradient thermique le long de la capsule. Différents auteurs ont mesuré les gradients mis en jeu dans ce type de dispositif. L'étude de Vidal (1997) a notamment permis de contraindre précisément l'évolution de la température le long de ces autoclaves (Fig. 11). Pour une température de 320°C au point chaud, le point froid est à  $180 \pm 20^\circ\text{C}$  définissant ainsi un gradient de plus de 100°C.

Au total, trois expériences ont été effectuées sous gradient de température (expériences 5, 6, et 7 dans la partie Résultats de cette thèse). A la fin de chaque expérience, l'autoclave est trempé dans de un bac d'eau à température ambiante pour figer les réactions en cours. Les produits minéralogiques sont ensuite récupérés et analysés par différentes techniques comme le MEB, la  $\mu$ -XRF, et le  $\mu$ -Raman.

### 1.2.2) Transferts de matière sous gradient thermique

L'idée principale de ces expériences effectuées sous gradient thermique est de contraindre les assemblages minéralogiques pour différentes températures, mais aussi d'estimer le transport de matière induit par le gradient thermique. Les transferts élémentaires ont largement été décrits



dans des systèmes sous gradient de température (Goffé et al., 1987 ; Jullien et al., 1997 ; Poinssot ; 1998 ; Vidal, 1997). Les principaux mécanismes qui contrôlent le transfert de solutés sont : la diffusion, la convection, et la thermodiffusion.

#### 1.2.2.1) La diffusion

Lorsqu'il existe un gradient spatial de concentration dans une solution, le système va minimiser son énergie en homogénéisant la concentration. Le transfert de matière associé est généralement de type diffusif et suit la loi de Fick :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div} \cdot \vec{j}_i \quad (\text{Eq. 7})$$

avec

$$\vec{j}_i = -D_i \cdot \text{grad} \cdot C_i \quad (\text{Eq. 8})$$

où  $C_i$  et  $D_i$  représentent respectivement la concentration et le coefficient de diffusion de l'espèce  $i$ . Dans les capsules sous gradient, le processus de diffusion contrôle probablement l'essentiel du transfert de matière.

#### 1.2.2.2) La convection

Afin de minimiser son énergie, le système peut également mettre en place des mouvements convectifs. Dans ce cas précis, le flux  $j_i$  s'exprime comme :

$$\vec{j}_i = \frac{C_i \cdot S \cdot \Delta x}{\Delta t} \quad (\text{Eq. 9})$$

où  $S$  est la surface traversée par une concentration  $C_i$  de particules au cours du temps. Dans nos expériences, ces mouvements convectifs peuvent être comparés à de petits courants se mettant en place le long du tube. Le rapport entre les contributions convectives et diffusives dans le transport moléculaire est contraint par un paramètre adimensionnel : le nombre de Schmidt ( $S_c$ ). Ce dernier est défini par l'équation :

$$S_c = \frac{\nu}{D_i} \quad (\text{Eq. 10})$$

où  $\nu$  est la viscosité cinématique du fluide circulant dans la roche (en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ), et  $D$  le coefficient de diffusion massique en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ .

### 1.2.2.3) La thermodiffusion

Enfin, les transferts de matière peuvent s'effectuer par la thermodiffusion, aussi appelée effet Soret. Ce mécanisme a lieu lorsque plusieurs constituants sont placés dans un gradient de température. Il aboutit à un ajustement du gradient de concentrations de ces différentes espèces, en fonction de la température. Le flux s'exprime par une loi de Fick auquel on rajoute un membre lié à l'effet Soret :

$$\vec{j}_i = -D_i \cdot \frac{dC_i}{dx} + C_i D'_i \frac{dT}{dx} \quad (\text{Eq. 11})$$

où  $D'_i$  est le coefficient de thermodiffusion (ou de Dufour). La dominance du paramètre diffusif sur la thermodiffusion est déterminée par le rapport d'intensité entre les paramètres  $D$  et  $D'$ . Ils se trouvent que  $D'$  est souvent beaucoup plus faible que le coefficient de diffusion. Ainsi, la thermodiffusion constitue un paramètre ajustable qui ne contrôlera pas les transferts de matière dans nos expériences sous gradient.

## 2) MÉTHODES D'ANALYSE

---

Les produits minéralogiques issus des expériences se présentent sous forme de poudres ou de fragments centimétriques de roche. Durant ces travaux de thèse, différents outils spectroscopiques ont été utilisés : diffraction des rayons X (DRX), microscope électronique à balayage (MEB), microspectromètre à fluorescence X ( $\mu$ -XRF), microsonde électronique, spectrométrie Raman, et spectroscopie XANES (« X-ray Absorption Near Edge Structure »). Après avoir développé quelques notions sur les principes de base de la spectroscopie XANES, nous détaillerons plus particulièrement les deux principales approches mises en œuvre pour la caractérisation de nos échantillons. La première est basée sur l'utilisation couplée DRX - Raman - XANES et vise à quantifier les espèces minéralogiques ainsi que l'état d'oxydation du fer dans des échantillons polycristallins (et polyminéraux) réduits sous forme de poudre. La seconde repose sur l'utilisation couplée microsonde électronique -  $\mu$ -XANES pour caractériser, à l'aide de cartes chimiques de haute résolution, des fragments centimétriques de roche.

### 2.1) Spectroscopie XANES au seuil K du fer

#### 2.1.1) Absorption des rayons X : principe de base

Comme tout rayonnement électromagnétique, l'intensité des rayons X subit une décroissance exponentielle en fonction de la distance parcourue à travers la matière selon la loi de Beer-Lambert :

$$I_t(E, x) = I_0(E) \cdot e^{(-\mu(E) \cdot x)} \quad (\text{Eq. 12})$$

$$\Leftrightarrow$$

$$\mu(E) = \frac{\ln(I_t(E, x) / I_0(E))}{-x} \quad (\text{Eq. 13})$$

où  $I_t(E, x)$  est l'intensité de la lumière transmise,  $I_0(E)$  l'intensité du rayonnement incident,  $\mu(E)$  est le coefficient d'absorption linéaire (ou absorbance) en fonction de l'énergie E. Dans le cas où l'échantillon est très épais,  $x$  est très grand et  $I_t(E, x)$  tend vers 0, donc  $\mu(E)$  tend vers 0. Dans ce cas, il est possible de mesurer le coefficient d'absorption linéaire en détection par fluorescence, la

principale différence avec la transmission étant le saut d'absorption de spectres (similaires à un coefficient d'ajustement près ; Muñoz et al., 2005), à partir de la relation suivante :

$$\mu(E) = \frac{I_f(E)}{I_0(E)} \quad (\text{Eq. 14})$$

L'absorption d'un photon X par un atome entraîne l'éjection d'un électron de niveau de cœur, appelé « photoélectron », vers le continuum interatomique par effet photoélectrique. Ce photoélectron est éjecté avec une énergie égale à celle du photon incident moins l'énergie de liaison initiale de l'électron. L'atome est alors photoionisé et va naturellement tendre à se « relaxer » en effectuant une transition électronique : un électron de niveau énergétique plus élevé va « combler » la case quantique vacante en libérant un photon de fluorescence X ou un électron Auger (Figure 12). L'atome retrouve ainsi une configuration électronique stable.

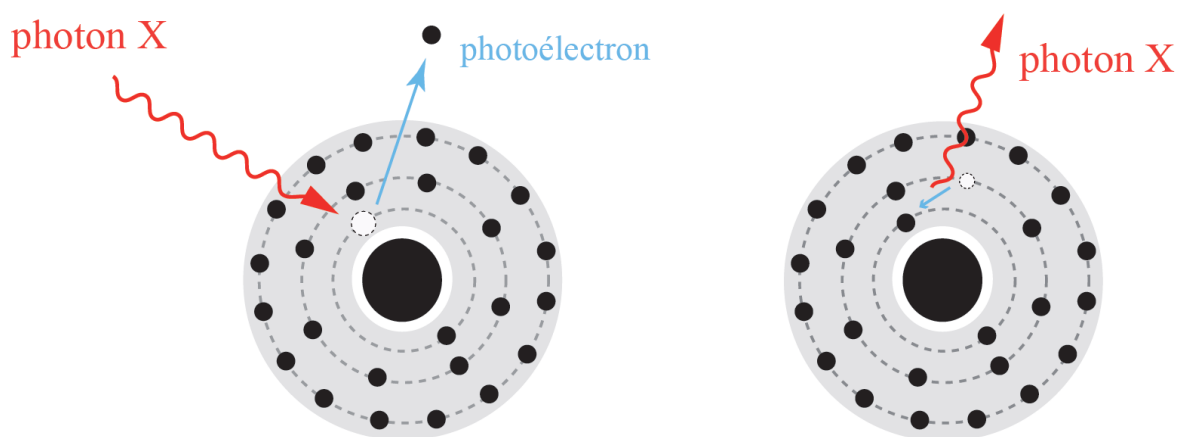


Figure 12 : (gauche) Ejection d'un photoélectron depuis la couche K d'un atome de Fer, (droite) désexcitation électronique et émission d'un photon X de fluorescence.

L'éjection d'un électron de cœur vers le continuum interatomique est dépendante de l'énergie de l'orbitale initialement occupée par l'électron. Tous les métaux de transition ont des électrons de cœur (couches K) dont les énergies de liaison appartiennent au champ des rayons X dits « durs ». En utilisant ce type de rayonnement, il est ainsi possible de sélectionner de manière spécifique l'énergie incidente correspondant à la couche K d'un métal de transition donné (Fe, Co, Ni, etc.). Pour cette raison, la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS pour X-ray Absorption Spectroscopy) est une technique dites chimiquement « sélective ».

### 2.1.2) Spectres XANES

Lors de l'acquisition d'un spectre d'absorption, on augmente progressivement l'énergie du rayonnement X monochromatique dirigé vers l'échantillon jusqu'à atteindre le seuil d'absorption de l'élément mesuré (généralement les seuils K pour les métaux de transition). La qualité du spectre est assurée par une mesure de l'absorption sensible au dixième d'électron-volt près. En mode de détection par fluorescence, l'intensité du signal est fonction de la quantité de photons mesurés par le détecteur. Cette intensité est donc corrélée à de nombreux facteurs tels que la concentration en atome photo-absorbeur de l'échantillon, mais aussi l'épaisseur de l'échantillon, ou encore dans le cas d'une poudre, de sa porosité. D'autre part, la géométrie de détection (positionnement de l'échantillon, angle solide de détection, distance du détecteur) sont autant de paramètres qui peuvent influencer sur l'intensité du signal. Pour autant, la forme générale du signal n'est pas altérée par rapport à une mesure en transmission, à conditions que l'on ne soit pas affecté par des phénomènes d'auto-absorption. Quelque soit le mode de détection choisi, la valeur du coefficient d'absorption linéaire  $\mu(E)$ , encore appelé absorbance, permet de tracer un spectre d'absorption (Figure 13).

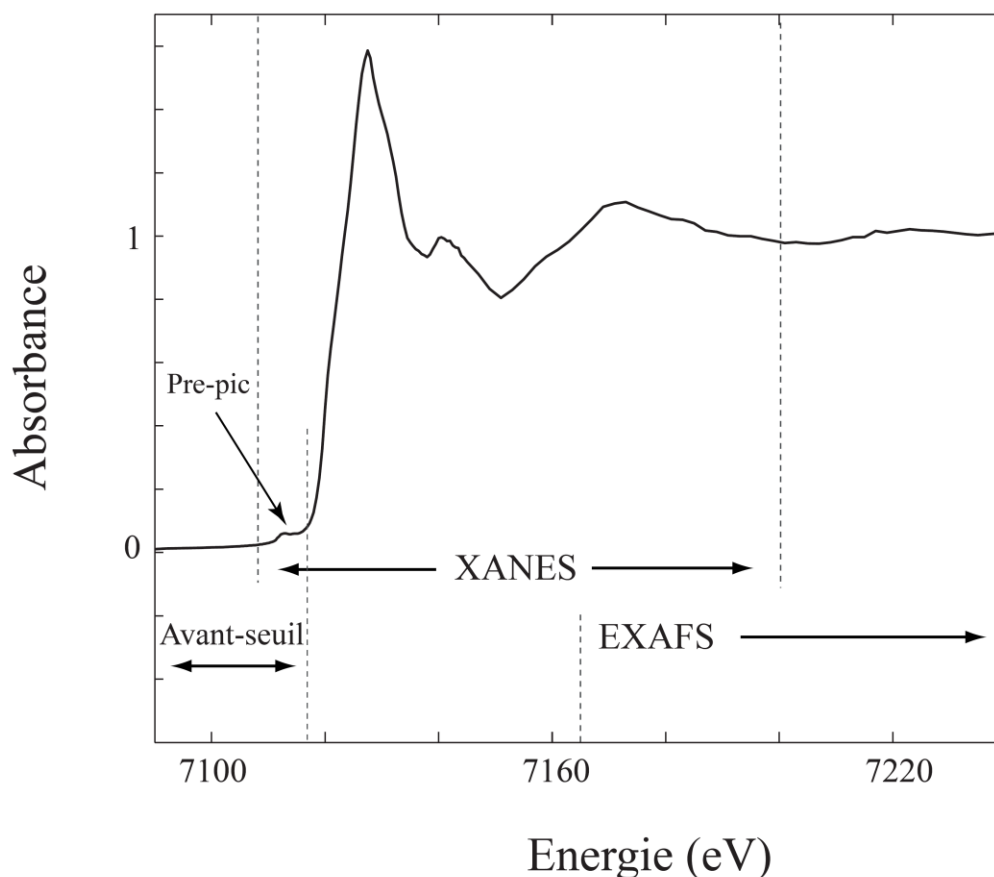


Figure 13 : Graphique présentant les différentes zones d'intérêt d'un spectre d'absorption normalisé et mesuré autour du seuil K du fer (ici dans une olivine magnésienne).

D'une manière générale, le spectre d'absorption peut être interprété selon trois zones distinctes en énergie. Tout d'abord la région avant-seuil où l'énergie du faisceau incident est inférieure à l'énergie requise pour ioniser les atomes de l'échantillon. Elle se caractérise notamment par la présence d'un pic, encore appelé pré-pic, d'intensité relativement faible au seuil K du fer ; cette région du spectre sera détaillée dans la section suivante. A plus haute énergie apparaît le seuil d'absorption où l'énergie des photons incidents correspond à l'énergie d'excitation des seuils K des atomes constitutifs de l'objet mesuré. Nous porterons un intérêt particulier aux structures fines du seuil à proximité du seuil d'absorption. La région en question s'étend de quelques dizaines à quelques centaines d'eV environ de part et d'autre du seuil, et se nomme XANES, pour « X-ray Absorption Near Edge Structure ». Enfin, au-delà du seuil, la fonction  $\mu(E)$  possède une structure oscillante caractéristique. Cette zone « étendue » du spectre, d'environ 50 eV à 1000 eV après le seuil est appelée EXAFS, pour « Extended X-ray Absorption Fine Structure » ; cette région du spectre ne sera pas présentée dans le cadre de cette étude.

Le seuil d'absorption correspond à la photo-ionisation des atomes sondés. Sa hauteur est corrélée à la concentration de cet élément dans l'échantillon. Sa position en énergie est à la fois dépendante de l'élément mesuré, puisque le potentiel d'ionisation varie suivant l'atome excité, mais est également liée à la structure électronique de l'élément, et donc à sa charge électrique. Dans le cas du fer, la stabilité relative du  $\text{Fe}^{3+}$  se traduit par un léger décalage du seuil vers les hautes énergies. Le seuil donne donc des informations sur l'abondance et l'état redox d'un élément. Cependant l'effet de la symétrie se manifeste également dans la montée du seuil et jusqu'au seuil d'absorption (Briois et al., 1989). Il est donc difficile de tirer des conclusions relatives au degré d'oxydation à partir de la position en énergie du seuil d'absorption.

Au-delà du seuil et dans le cas d'un solide, la faible énergie cinétique du photoélectron éjecté induit un libre parcours moyen important autour de l'atome central. L'onde photo-électrique créée va être diffusée de manière élastique par les nuages électroniques des atomes voisins. La diffusion est dite « simple » si l'onde photoélectrique ne réalise qu'un trajet aller-retour avec les atomes voisins. Par ailleurs, on parle de phénomène de diffusion « multiple » dans le cas où l'onde interfère avec plusieurs atomes voisins. La région XANES étant largement affectée par des interactions en mode de diffusion multiple, cette partie du spectre d'absorption présente une très grande sensibilité à la structure atomique locale à courte et moyenne distance autour du photoabsorbeur. Les signatures spectrales seront donc largement caractéristiques des différentes phases cristallines étudiées.

Afin de pouvoir exploiter les informations contenues dans la partie XANES, il est nécessaire de procéder à la normalisation des spectres. Cette normalisation est effectuée en deux étapes.

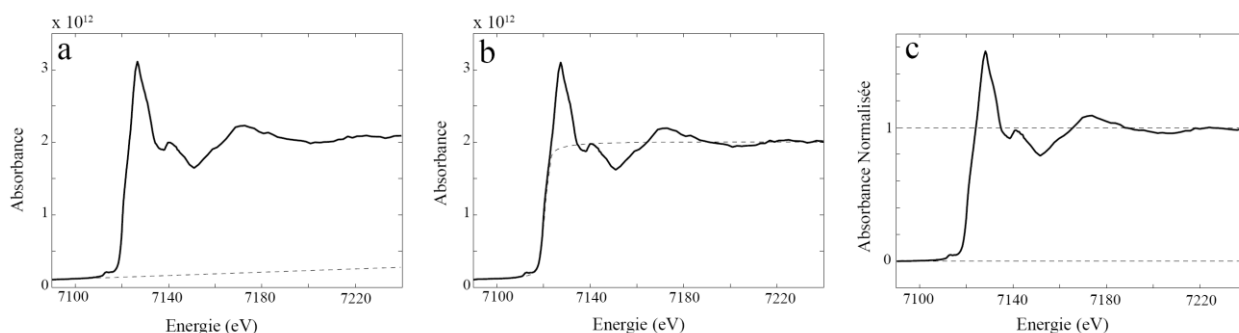


Figure 14 : Normalisation d'un spectre XANES en fluorescence au seuil K du fer (ici sur une olivine magnésienne).

Premièrement, la partie avant seuil est ajustée avec une fonction (généralement linéaire) qui est soustraite au spectre afin que le pré-seuil soit positionné horizontalement à la valeur 0 (Figure 14a). Deuxièmement, le spectre est ajusté avec une fonction de type « arctangente » (Figure 14b) avant d'être ensuite normalisée pour des valeurs d'absorption comprises entre 0 et 1 (Figure 14c).

### 2.1.3) Le « Pré-pic »

Au seuil K du fer, la région avant seuil présente un pré-pic caractéristique (voir Figure 13). Dans cette région du spectre, l'énergie des photons incidents n'est pas suffisante pour ioniser l'atome photo-absorbeur mais suffit néanmoins pour autoriser certaines transitions électroniques vers des couches externes partiellement remplies pour certains éléments tels que les métaux de transitions (Fe, Co, Ni, etc.). Ceux-ci ont la particularité de présenter une couche 3d non remplie dans leur configuration électronique. Cette propriété leur confère la possibilité d'absorber une partie des photons incidents et se traduit, au niveau du spectre, par la formation d'un pic de pré-seuil ou « pré-pic ». Le pré-pic fournit des renseignements essentiels sur l'état d'oxydation de l'élément mesuré mais il est également sensible à la structure géométrique à courte distance du réseau cristallin, sur quelques angströms autour de l'atome photoabsorbeur (Wong, 1984 ; Koningsberger et Prins, 1988).

Prenons le cas d'un élément qui nous intéresse dans notre étude : l'atome de fer. Son numéro atomique est 26 et sa configuration électronique est  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$  sous forme métal. En revanche pour des valences égales à 2 et 3 la couche 4s contient respectivement 1 et 0 électron avec les configurations électroniques suivantes :  $[\text{Ar}] 4s^0 3d^6$  pour le fer ferreux, et  $[\text{Ar}] 4s^0 3d^5$  pour le fer ferrique. Dans ces conditions et suite à l'absorption d'un photon, on considère généralement que les électrons des couches profondes (appartenant par exemple à l'orbitale 1s si on est au seuil K

du fer) peuvent intégrer les orbitales 3d d'énergies plus élevées qui sont vides ou partiellement remplies. L'absorption ainsi réalisée forme un pré-pic sensible à l'état d'oxydation de l'atome de fer. En effet, lorsque le fer est sous forme  $\text{Fe}^{3+}$ , sa configuration électronique (sous-couche 3d remplie à moitié,  $3d^5$ ) lui octroie une certaine stabilité énergétique. L'ionisation du  $\text{Fe}^{3+}$  est donc réalisée à une énergie légèrement plus élevée que celle du  $\text{Fe}^{2+}$ . L'énergie du centroïde du pré-pic sera donc décalé vers les hautes énergies.

D'autre part, l'intensité des transitions est essentiellement liée à la géométrie locale autour de l'atome photoabsorbeur (type de site cristallographique). En réalité, l'intensité du pré-pic n'est pas exclusivement fonction des transitions quadripolaires électriques 1s-3d. Des transitions dipolaires électriques, mettant en jeu des électrons de l'orbitale 1d vers une orbitale hybridée d-p, ont en effet une probabilité beaucoup plus élevée de se produire (Sipr et al., 2001 ; Yamamoto, 2008). C'est donc la contribution de ces transitions dipolaires électriques qui conditionnera majoritairement l'intensité du pré-pic ; or si les deux types de transitions existent pour les sites non-centrosymétriques (sites tétraédriques par exemple), la combinaison des orbitales d et p se révèle impossible pour les sites centrosymétriques comme les sites octaédriques. L'aire du pré-pic est donc – statistiquement – supérieure pour des atomes en coordinence 4 que pour des atomes occupant des sites de coordinence 6. L'angle de polarisation des rayons X joue également un rôle important puisque l'anisotropie des orbitales (sauf la s qui est isotrope) entraîne d'importantes variations de l'aire du pré-pic (Muñoz et al., in prep). Cet angle n'a évidemment pas d'effet sur des mesures effectuées en macro-faisceau mais peut cependant s'avérer contraignant lors de l'acquisition d'une carte dans laquelle chaque minéral possède une orientation qui lui est propre (Muñoz et al., 2006, 2008).

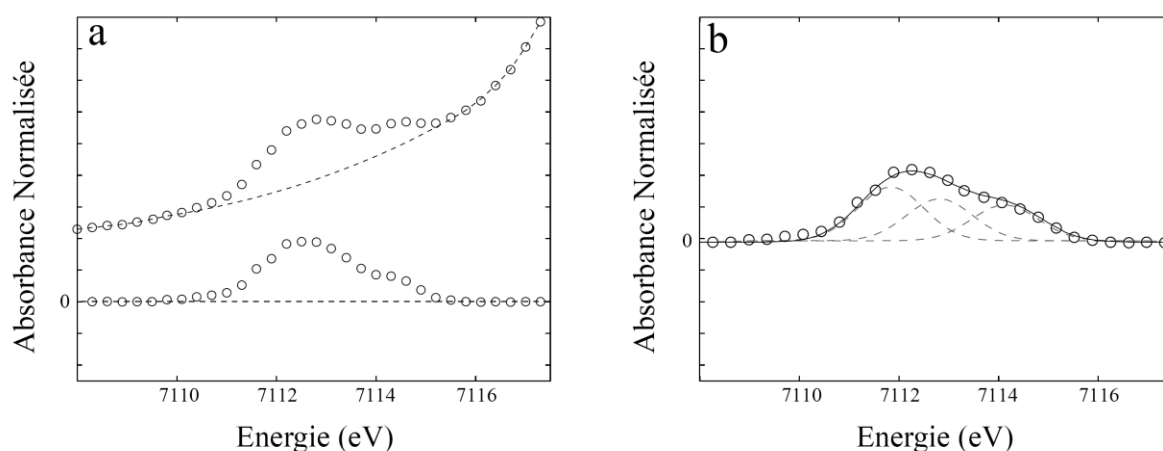


Figure 15 : (a) Normalisation par extraction de la ligne de base et (b) ajustement d'un pré-pic à l'aide de fonctions de Voigt.



L'analyse des pré-pics passent en premier lieu par une étape de soustraction de ligne de base. Ce processus est le plus souvent réalisé en ajustant différentes fonctions sur le seuil d'absorption. Dans nos travaux, la normalisation a été effectuée avec KaleidaGraph v3.5 par ajustement de la partie pré-seuil, à laquelle le pré-pic a été enlevé. Un exemple de normalisation est présenté dans la figure 15.

Pour connaître de manière quantitative l'état de coordinence et d'oxydoréduction d'un élément (le fer par exemple), il faut disposer de composés de références dont les paramètres de spéciation sont connus. Dans le système analysé, si le fer montre à la fois des changements de coordinence et d'état d'oxydation, il faut disposer d'au moins quatre composés références correspondant aux pôles  $\text{Fe}^{2+}$ [4],  $\text{Fe}^{2+}$ [6],  $\text{Fe}^{3+}$ [4] et  $\text{Fe}^{3+}$ [6]. Une approche quantitative est réalisable à partir d'un modèle établi au préalable pour l'élément en question (Wilke et al. 2001 ; Petit et al. 2001).

#### 2.1.4) Synchrotrons et lignes de lumière

La spectroscopie d'absorption des rayons X est basée sur l'utilisation d'un rayonnement particulièrement intense appelé rayonnement synchrotron. Les instruments permettant de générer ce type de rayonnement sont eux-mêmes appelés synchrotrons (voir Figure 16).

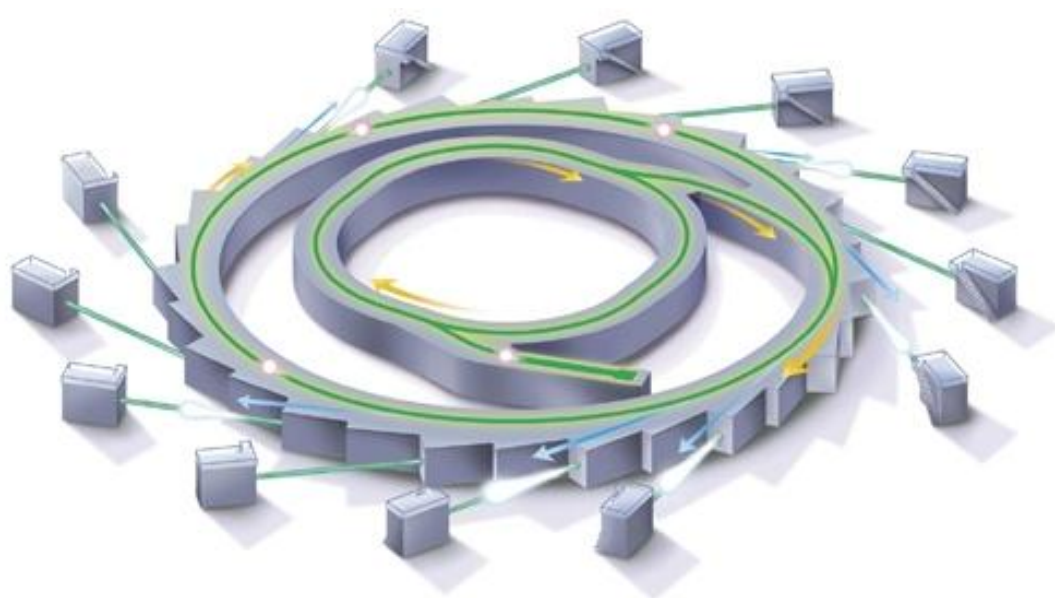


Figure 16: Schéma simplifié d'un synchrotron type ESRF. On y voit au centre le linac (accélérateur à particule) puis un premier petit anneau : le booster. L'anneau extérieur correspond à l'anneau de stockage (source: <http://www.sync.monash.edu.au/assets/images/>).

Le rayonnement continu de freinage ou « rayonnement synchrotron » est créé par l'accélération d'électrons relativistes (de hautes énergies) au sein d'un anneau circulaire de grand diamètre : l'anneau de stockage. Ce dernier, quasiment circulaire, est en réalité composé de plusieurs segments rectilignes à l'intersection desquels se trouve un « aimant de courbure ». Au niveau de chaque aimant, le freinage des particules chargées entraîne une perte d'énergie sous forme de rayonnement qui est ensuite utilisé dans une « ligne de lumière » (aussi appelée *beamline* en anglais). L'énergie du faisceau émis est inversement proportionnelle à la masse de la particule freinée. A ce titre, l'utilisation de particules légères comme les électrons (ou les positrons) s'avère idéale pour obtenir un rayonnement synchrotron dans les hautes énergies (rayons X). A l'heure actuelle, les synchrotrons les plus énergétiques, dits de 3<sup>ème</sup> génération, sont Spring8 (Hyogo, Japon, 8 GeV), APS (Advanced Photon Source ; Chicago, USA, 7 GeV) et l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility ; Grenoble, France, 6 GeV).

Au cours de cette thèse, les mesures effectuées par spectroscopie d'absorption des rayons X sur les échantillons sous forme de poudre ont été effectuées sur la ligne de lumière SuperXAS à SLS (Swiss Light Source ; Villigen, Suisse) et les analyses faites sur nos fragments de roche ont été réalisées sur la ligne de lumière ID24 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France).

#### 2.1.4.1) Mesures au Swiss Light Source (SLS, Suisse)

Les mesures ont été réalisées sur la ligne SuperXAS au SLS. Lors de nos mesures, les conditions dans l'anneau étaient de 2,4 GeV et 400 mA durant l'injection. Nous avons utilisé un double monochromateur en silicium Si(111) fournissant un flux de photon de  $10^{12}$  photon.s<sup>-1</sup>, une résolution en énergie de 1,4 eV au seuil K du fer, ainsi qu'un spot de  $100 \times 100$  µm. La calibration en énergie du monochromateur a été réalisée à partir de l'acquisition, en transmission, d'un XANES sur une feuille de fer métallique. Afin d'optimiser la mesure, l'échantillon est placé à 45° par rapport au faisceau incident. L'intensité de ce dernier ( $I_0$ ) a été mesuré grâce une chambre remplie d'hélium, alors que le spectre de fluorescence ( $I_f$ ) a été acquis à l'aide d'un détecteur en germanium positionné respectivement à 90° et 45° par rapport au faisceau incident et à l'échantillon. Une photographie de la beamline est présentée dans la Figure 19.

L'acquisition a été effectuée « pas à pas » pour chaque énergie du spectre, avec un temps de comptage et une résolution en énergie évoluant selon la région d'intérêt. Ainsi, les régions avant et après seuil ont été mesurées avec une résolution en énergie de 0,5 eV avec 3 secondes

de comptage par point, alors que la région du pré-pic a été mesurée avec une résolution de 0,3 eV et un temps de comptage de 4 secondes par point.

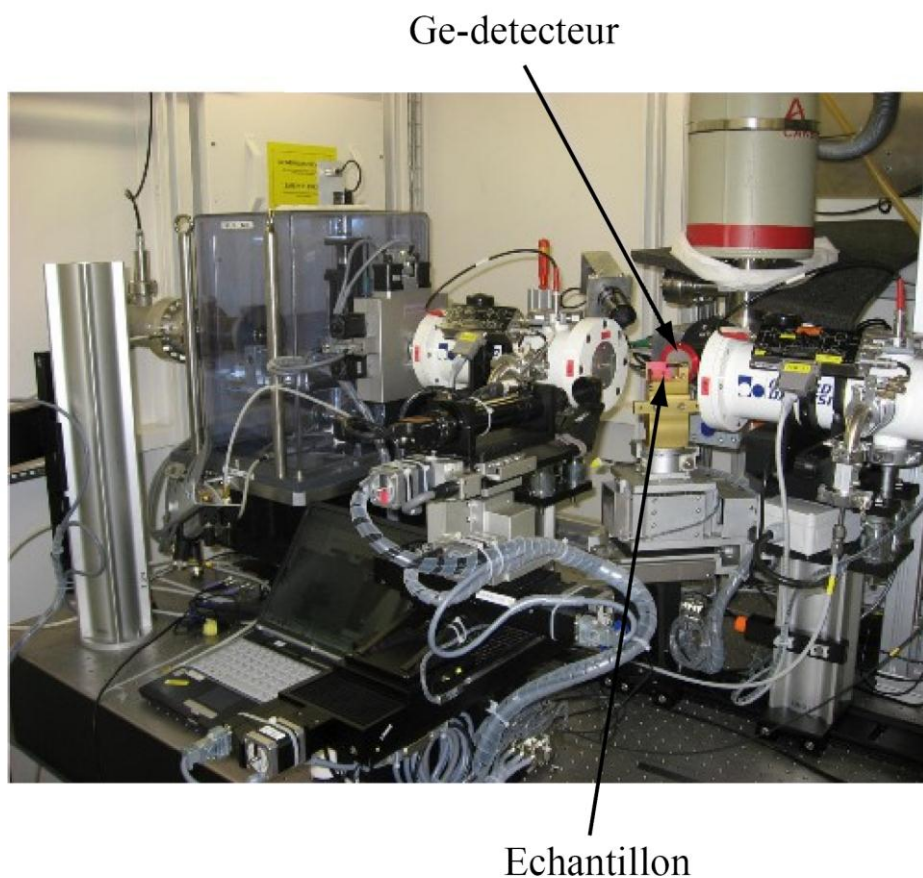


Figure 17 : Montage de l'expérience réalisée en mode de détection par fluorescence, sur la ligne SuperXAS (SLS). (Source : <http://sls.web.psi.ch/view.php/beamlines/superxas/>).

### 2.1.4.2) Mesures à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, France)

La ligne ID24 fonctionne en Energy Dispersive X-ray Absorption Spectroscopy (EDXAS). En amont de la ligne, des séries d'onduleurs donnent une trajectoire ondulée aux électrons qui, sous l'effet des accélérations multiples, vont créer un faisceau photonique très intense et non focalisé. Les focalisations horizontales et verticales sont assurées par la courbure de deux miroirs alors qu'un polychromateur en silicium (dans notre étude Si(3,1,1)) procède à la convergence du faisceau sur l'échantillon (Figure 18). Avec ce type de dispositif, la taille minimale du « spot » au point de convergence est de l'ordre de 5-6  $\mu\text{m}$ , et permet ainsi

d'acquérir des cartes avec une bonne résolution spatiale. Deux modes de détection ont été utilisés sur cette ligne : l'une en transmission et l'autre en fluorescence.

En transmission, le faisceau diverge et impacte un « Position Sensitive Detector » (PSD) après avoir traversé l'échantillon situé au point de focalisation. La position de l'impact sur le détecteur CCD est fonction de l'énergie du photon transmis. Ce dispositif permet donc d'obtenir un spectre d'absorption X en « un seul coup » ce qui réduit considérablement le temps d'acquisition. Ce dernier est alors exclusivement contrôlé par le temps de comptage de la mesure. Pour que le faisceau ne soit cependant pas complètement absorbé, les mesures en transmission nécessitent d'avoir un échantillon de faible épaisseur : typiquement de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ . Dans le cas de roches grenues comme les péridotites, la préparation de l'échantillon passe par l'imprégnation de la roche à l'aide d'une colle permettant de maintenir la cohésion entre les grains.

La ligne ID24 possède également un dispositif permettant de réaliser des mesures en fluorescence. Celui-ci intègre notamment un système composé de deux diodes mesurant  $I_0$  et  $I_f$ . La diode  $I_0$  est utilisée pour mesurer l'intensité du rayonnement incident et se situe dans l'axe du faisceau, en avant de l'échantillon. La mesure de la fluorescence est assurée par la diode  $I_f$ , qui dans une configuration optimale, se situe à  $90^\circ$  par rapport au faisceau incident. Cet angle a un double effet : il permet d'abord de limiter l'auto-absorption par l'échantillon, et il permet ensuite de mesurer préférentiellement les photons provenant de sa surface. Par conséquent, et contrairement au dispositif en transmission, l'épaisseur de l'échantillon n'a ici pas d'importance puisque l'analyse est seulement effectuée sur les premiers micromètres. Néanmoins, en mode fluorescence, l'acquisition instantanée d'un spectre complet reste impossible puisque la trajectoire des photons fluorescents est indépendante de leur énergie. Cet inconvénient est pallié grâce à l'utilisation d'une fente monochromatique qui filtre le faisceau incident en se déplaçant des basses vers les hautes énergies (voir Figure 18). Il en résulte que le temps d'acquisition d'un spectre est contrôlé à la fois par la vitesse de déplacement de la fente monochromatique et par la largeur du domaine d'énergie enregistré. D'une manière générale, l'acquisition est trois à quatre fois plus longue en fluorescence qu'en transmission.

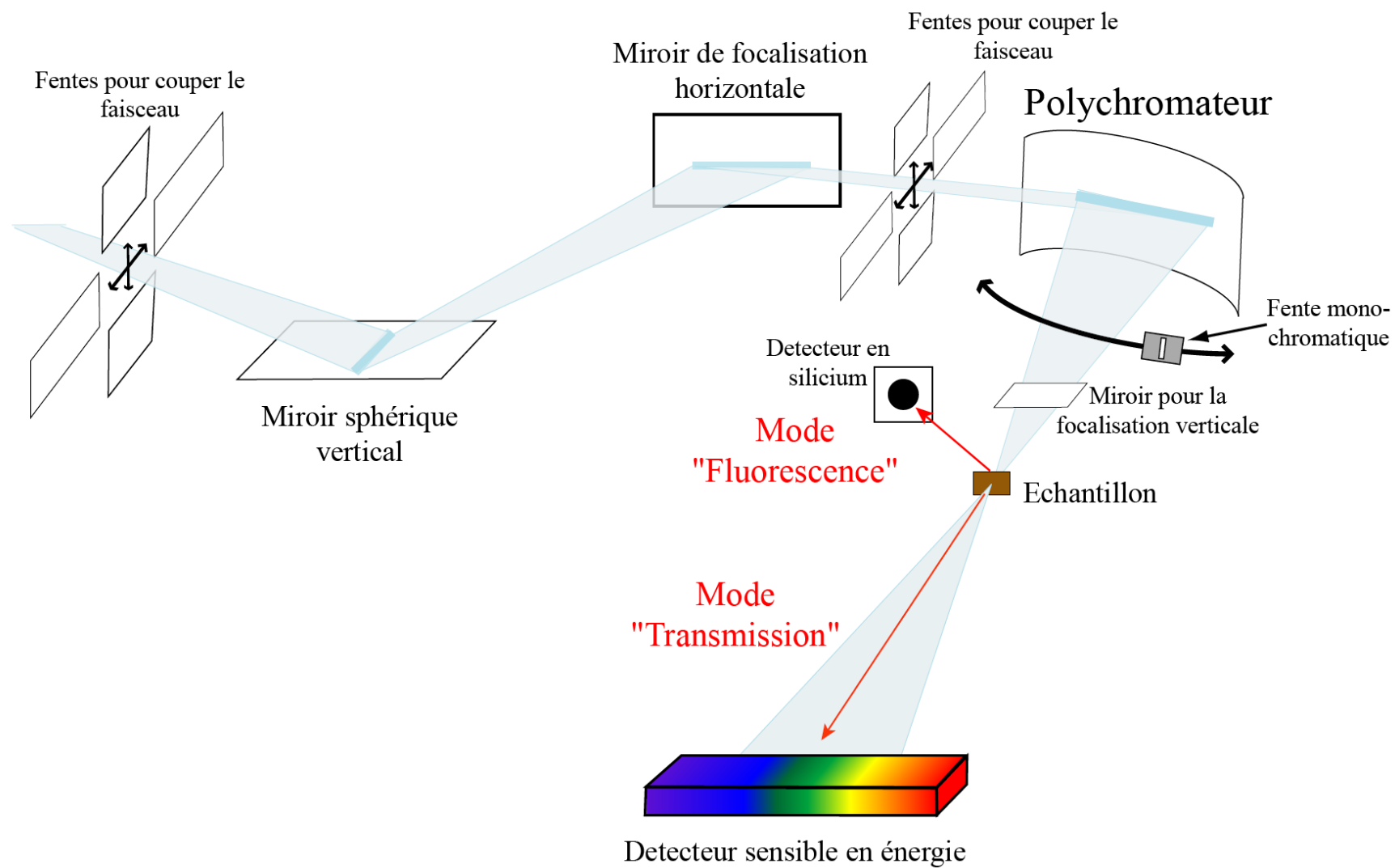


Figure 18 : Schéma simplifié représentant l'alignement des optiques sur la ligne ID24 de l'ESRF

## 2.2) Développements méthodologiques pour la caractérisation de poudres polyminérales

### 2.2.1) Diffraction des rayons X

La première étape de caractérisation consiste à identifier qualitativement les phases minérales présentes dans nos échantillons. Pour cela, les produits issus de nos expériences ont été broyés puis analysés par DRX au LGCA. Avant l'analyse, les échantillons ont été passés au tamis (maillage de 1  $\mu\text{m}$ ) avant d'être aplanis dans un porte-échantillon circulaire de 2 cm de diamètre. Ils ont ensuite été analysés à l'aide d'un faisceau X monochromatique de taille centimétrique ayant pour source un filament de cobalt. Chaque acquisition dure environ 3 heures et est effectuée avec un courant de 40 kV et une intensité de 37.5 mA. Le détecteur utilisé est un Siemens D501 monté sur goniomètre. A l'issue de la mesure, la détermination des phases minérales se fait à l'aide du logiciel Eva qui référence les angles de diffraction de la plupart des espèces minérales connues.

Dans la plupart des expériences réalisées à partir de poudres de lherzolite, les phases identifiées sont les suivantes : olivine, pyroxène, serpentine, et magnétite. Pour chacune de ces phases, il est nécessaire de connaître deux paramètres : teneur en fer et quantité de phase. Si la concentration en fer est connue dès le départ dans l'olivine, le pyroxène, et la magnétite, elle ne l'est pas dans la serpentine. En revanche, il est possible de connaître la quantité de serpentine dans l'assemblage minéralogique par d'autres outils spectroscopiques. Nous avons donc porté un intérêt particulier sur ce minéral afin de le quantifier. Les méthodes d'analyse et de quantification minérale en diffraction nécessitent une très bonne connaissance de l'échantillon, et sont donc plutôt adaptées aux systèmes simples constitués d'un faible nombre d'espèces minéralogiques. Comme le seul minéral hydroxylé à cristalliser est la serpentine, cette dernière a été quantifiée par mesure des OH structuraux en spectroscopie Raman.

### 2.2.2) Quantification de la serpentine : Spectroscopie Raman

Dans le but de quantifier la phase serpentine dans nos assemblages minéralogiques, nous avons utilisé la spectroscopie Raman. En effet, cette technique d'analyse est relativement simple à mettre en œuvre et permet de sonder les liaisons chimiques des échantillons. Cette technique est donc

naturellement sensible à la présence de groupements hydroxyles dans la structure des phyllosilicates, comme c'est le cas pour la serpentine. Auzende et al. (2004) ont notamment montré que les hydroxyles structuraux forment un pic particulièrement distinctif dans les serpentines entre 3600 et 3750  $\text{cm}^{-1}$ , qui permet notamment d'identifier les différents polymorphes.

Les données ont été acquises au Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI, Grenoble), sur un Raman Renishaw. La longueur d'onde utilisée pour les mesures est de 514,32 nm (laser vert). Ce choix de longueur d'onde constitue un bon compromis entre détection et effets parasites de fluorescence ; ces derniers étant favorisés avec l'utilisation de lasers de hautes énergies (bleus ou UV).

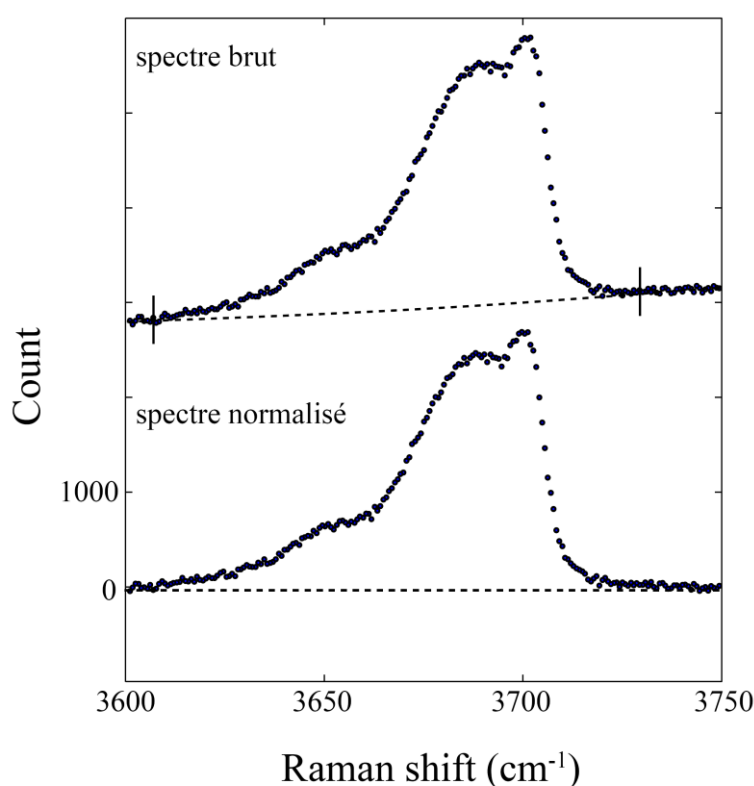


Figure 19 : Normalisation des bandes Raman correspondant aux OH structuraux dans la serpentine. Les deux traits verticaux délimitent la zone masquée lors de l'ajustement de la ligne de base (traits en pointillés).

Chaque spectre mesuré est préalablement normalisé par soustraction de la ligne de base. Pour cela, les points situés entre 3610 et 3730  $\text{cm}^{-1}$  sont d'abord masqués. Ensuite, un polynôme du second degré est ajusté pour remettre le pic OH « à plat » (voir Figure 19).

En accord avec la diffraction, les pics OH correspondent à de la serpentine. C'est pourquoi une calibration a été définie à l'aide de dix mélanges mécaniques de péridotite (0 % de groupement OH) et de serpentine pure (équivalent à 100 % de groupements OH pour nos échantillons). Ces mélanges

ont ensuite été mesurés entre 3600 et 3750  $\text{cm}^{-1}$ , avec des temps d'acquisition de 30 min et une taille de faisceau de 20  $\mu\text{m}$ , puis normalisés (Figure 20).

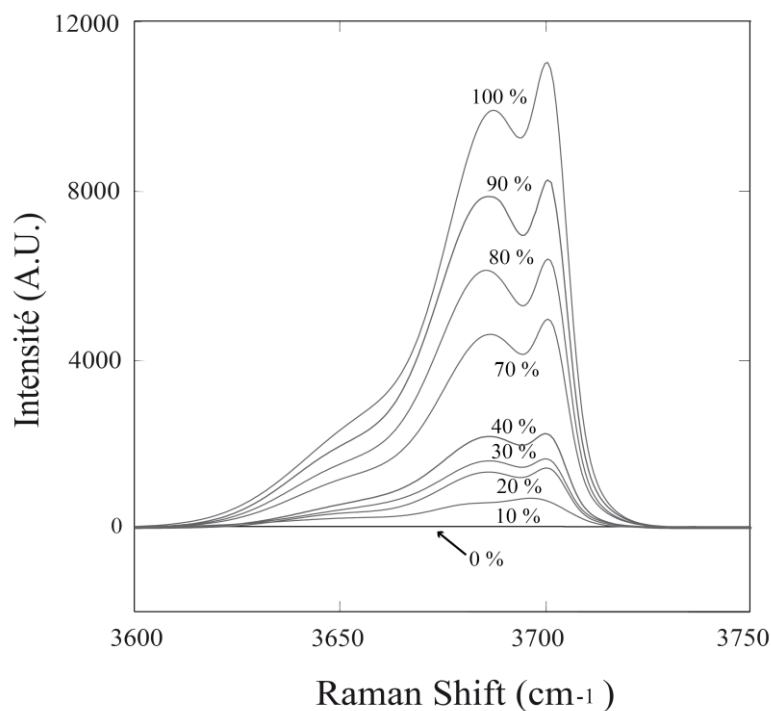


Figure 20 : Spectres Raman normalisés pour chaque mélange mécanique.

On est ainsi capable de définir une courbe de calibration « concentration massique de serpentine en fonction de l'aire de bande OH normalisée » qui est présentée dans la figure 21.

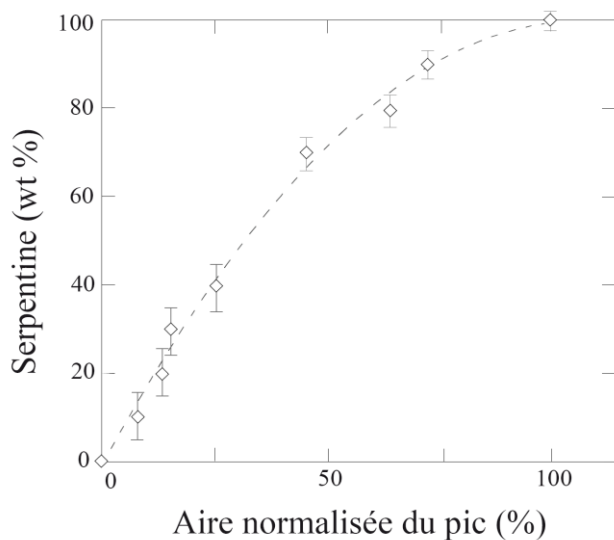


Figure 21 : Courbe de calibration donnant la concentration massique de serpentine en fonction de l'aire de la « bande OH » normalisée.

A chaque analyse, trois mesures sont effectuées à trois endroits distincts sur l'échantillon et nous permettent ainsi de définir les barres d'erreur (écart à la moyenne). La seule inconnue reste donc la concentration de fer dans la serpentine.



## 2.2.3) Combinaisons linéaires de spectres XANES

### 2.2.3.1) Principe de la méthode

Dans nos expériences, les phases minérales constitutives des produits altérés contiennent toutes du fer en proportions variables (olivine, pyroxène, serpentine, ou magnétite). Les spectres XANES mesurés sur nos poudres polyminérales sont donc des moyennes pondérées des différents spectres purs, c'est-à-dire enregistrés individuellement pour chacune des phases minérale. Afin de connaître le « poids » de chaque spectre de référence dans les spectres moyens, on procède à des calculs par combinaisons linéaires. Différents auteurs ont déjà utilisé ce type d'approche pour déterminer des proportions de phases ou des teneurs en fer dans des assemblages polycristallins (voir par exemple Muñoz et al., 2008, ou encore Andrault et al., 2010). Ainsi, le spectre mélange peut être exprimé de la façon suivante :

$$X_{\text{mélange}} = \sum_n X_n \cdot C_n^{\text{Fe}} \cdot x_n \quad (\text{Eq. 15})$$

où  $X_{\text{mélange}}$  est le spectre XANES du mélange (spectre enregistré pour l'échantillon expérimental),  $n$  est le nombre de phases minérales (dans notre cas  $n = 4$  : olivine, pyroxène, magnétite, et serpentine),  $X_n$  est le spectre XANES du composé  $n$ ,  $C_n^{\text{Fe}}$  est la concentration (fraction molaire) en fer du composé  $n$ , et  $x_n$  est la fraction molaire du composé  $n$ .

Ces combinaisons linéaires sont résolues à l'aide de la fonction « *lsqnonneg* » disponible dans le logiciel MATLAB. Cette opération permet d'obtenir un coefficient de pondération ( $\gamma_n$ ) pour chaque phase minérale  $n$ , avec  $\gamma_n = C_n^{\text{Fe}} \cdot x_n$ . Ainsi, dans le cas de la serpentine, la valeur de  $x_n$  étant déterminée par spectrométrie Raman, il est possible de déterminer la concentration en fer dans ce minéral. De même, connaissant les concentrations en fer dans les olivines, les pyroxènes et la magnétite, il est possible de calculer les fractions molaires de ces trois phases minérales dans nos assemblages minéralogiques. Dans le but de mesurer ces standards par spectroscopie d'absorption des rayons X, nous avons extraits à la main des olivines et des pyroxènes contenus dans la lherzolite échantillonnée. La serpentine et la magnétite ont été respectivement récupérées à partir d'une serpentinite et de produits de synthèse. Les quatre standards ont ensuite été finement broyés et pastillés avec le même protocole que celui utilisé pour les produits d'altération. Les spectres XANES ont été acquis au SLS en respectant les mêmes conditions analytiques que celles mises en œuvre sur les produits de nos expériences. Ainsi, les mesures ont été réalisées en fluorescence au seuil K du fer,

entre 7090 et 7240 eV, en positionnant la diode à 90° par rapport au faisceau incident afin d'éviter le phénomène d'autoabsorption.

### 2.2.3.2) Calculs d'incertitudes par méthode Monte-Carlo

Afin de déterminer l'influence du processus de normalisation sur les résultats obtenus par combinaisons linéaires, nous avons réalisé des calculs de propagation d'incertitudes par méthode Monte-Carlo. Comme cela a été décrit précédemment, les deux principaux paramètres ajustés pendant la normalisation sont : 1) la pente, ajustée sur la partie pré-seuil et 2) la hauteur du saut. Par conséquent, nous avons fait varier ces deux paramètres de manière aléatoire, dans des gammes de valeurs extrêmes pour chaque spectre XANES obtenus pour nos produits d'expérience (voir un exemple sur la Figure 22a). Un code a été spécialement écrit sous MATLAB pour réaliser cette simulation. Au total, 50000 itérations ont été effectuées sur chaque spectre expérimental. A chacune de ces itérations, la quantité de phase a été recalculée. On obtient ainsi la dispersion des valeurs de fractions molaires obtenues pour chaque standard. Cette dispersion obéit à une *loi normale* présentée dans la Figure 22b.

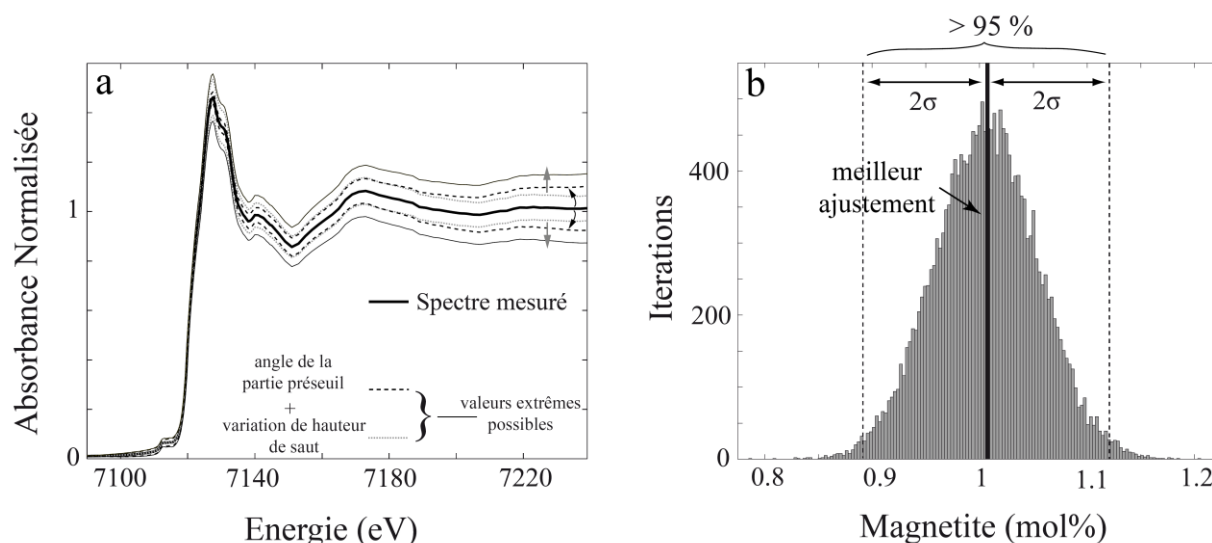


Figure 22 : (a) Influence de la variation des paramètres de normalisation sur le spectre XANES. (b) Dispersion des valeurs de fractions molaires obtenues pour la magnétite obéissant à une « loi normale ».

Malgré les erreurs importantes, voire exagérées, introduite dans le processus de normalisation, les proportions de phases restent quantifiables à 8 mol % près dans le cas des silicates faiblement concentrés en fer. La précision est cependant beaucoup plus élevée ( $<0.5$  mol %) pour la magnétite qui incorpore une grande quantité de fer. On en conclut que les résultats des combinaisons linéaires sont pertinents et que cette technique est utilisable.

## 2.2.4) Analyse des pré-pics

### 2.2.4.1) Speciation du fer dans les assemblages polycristallins

L'analyse de pré-pics est particulièrement adaptée pour déterminer l'état d'oxydation du fer ainsi que sa coordinence. Différents auteurs ont déjà largement utilisé ce critère pour caractériser la spéciation de métaux de transition dans divers composés silicatés, à l'état cristallin ou amorphe (White et McKinsty 1966 ; Srivastava et Nigam 1973 ; Delaney et al. 1996ab ; Farges et al., 2001 ; Galois et al. 2001 ; Wilke et al., 2001 ; Wilke et al., 2004).

Le pré-pic se situe à quelques eV du niveau de Fermi (énergie du seuil) et la résolution expérimentale le fait généralement apparaître comme un épaulement au début du seuil d'absorption. Ainsi, l'analyse et la quantification des pré-pics passent en premier lieu par une étape de soustraction de ligne de base. Ce processus est le plus souvent réalisé en ajustant différentes fonctions sur le seuil d'absorption. Dans nos travaux, une fonction gaussienne a été ajustée à l'aide du logiciel KaleidaGraph v3.5 sur la partie pré-seuil, à laquelle le pré-pic a été enlevé au préalable. Un exemple de normalisation est présenté dans la Figure 23a.

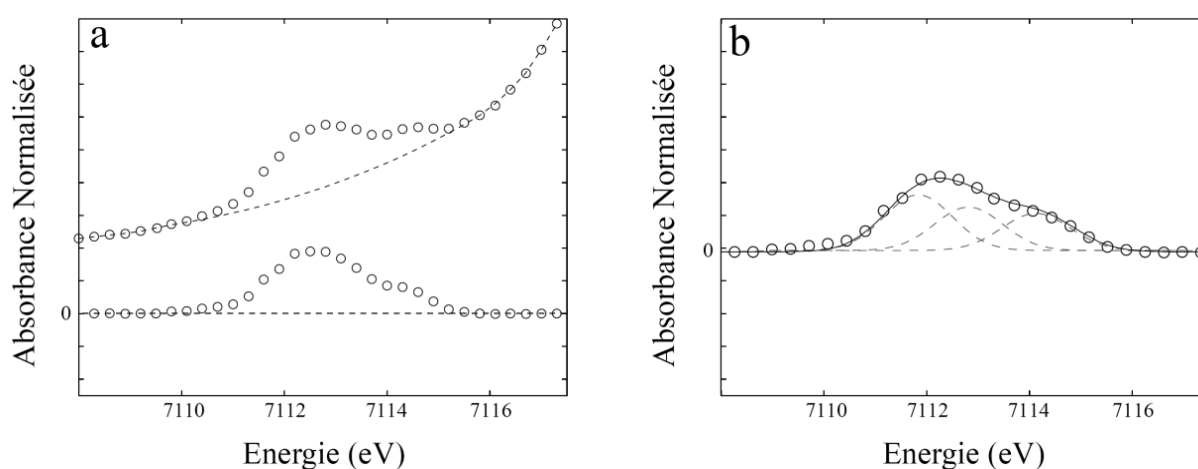


Figure 23 : (a) Normalisation par extraction de la ligne de base et (b) ajustement d'un pré-pic à l'aide de fonctions de Voigt.

Après la normalisation, l'aire et le centre de « masse », encore appelé centroïde, du pré-pic sont calculés grâce à l'ajustement de plusieurs fonctions de Voigt, ayant une largeur à mi-hauteur fixe de 1,5 eV, en suivant la procédure définie par Wilke et al., 2001 (Figure 23b). Cette étape a été réalisée à l'aide du logiciel PeakFit 4.0.

Les paramètres d'aire et de centroïde permettent de déterminer respectivement la coordinence et l'état d'oxydation du fer dans nos échantillons. Ainsi, la présence de fer tétraédrique sera marquée par une aire importante, alors que la présence de fer oxydé se manifestera par un décalage du pré-pic

vers les hautes énergies. C'est pourquoi Wilke et al. (2001) ont représenté la spéciation du fer dans un diagramme « intensité intégrée », analogue à l'aire, en fonction de l'énergie du centroïde. Ce diagramme présente quatre pôles :  $\text{Fe}^{2+}[\text{IV}]$ ,  $\text{Fe}^{2+}[\text{VI}]$ ,  $\text{Fe}^{3+}[\text{IV}]$ , et  $\text{Fe}^{3+}[\text{VI}]$ , ainsi que les courbes d'évolutions pour les différents mélanges possibles (Figure 24a).

Tout d'abord, les mesures réalisées par ces auteurs montrent que la coordinence du fer est linéairement dépendante de l'aire du pré-pic. Cela permet donc de quantifier aisément la concentration de fer tétraédrique dans un échantillon. En revanche, l'étude révèle que la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  n'évolue pas de manière linéaire par rapport à l'énergie du centroïde du pré-pic. Ainsi, pour une même concentration en  $\text{Fe}^{3+}$ , l'énergie du centroïde dépend fortement du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  dans l'échantillon (Figure 22).

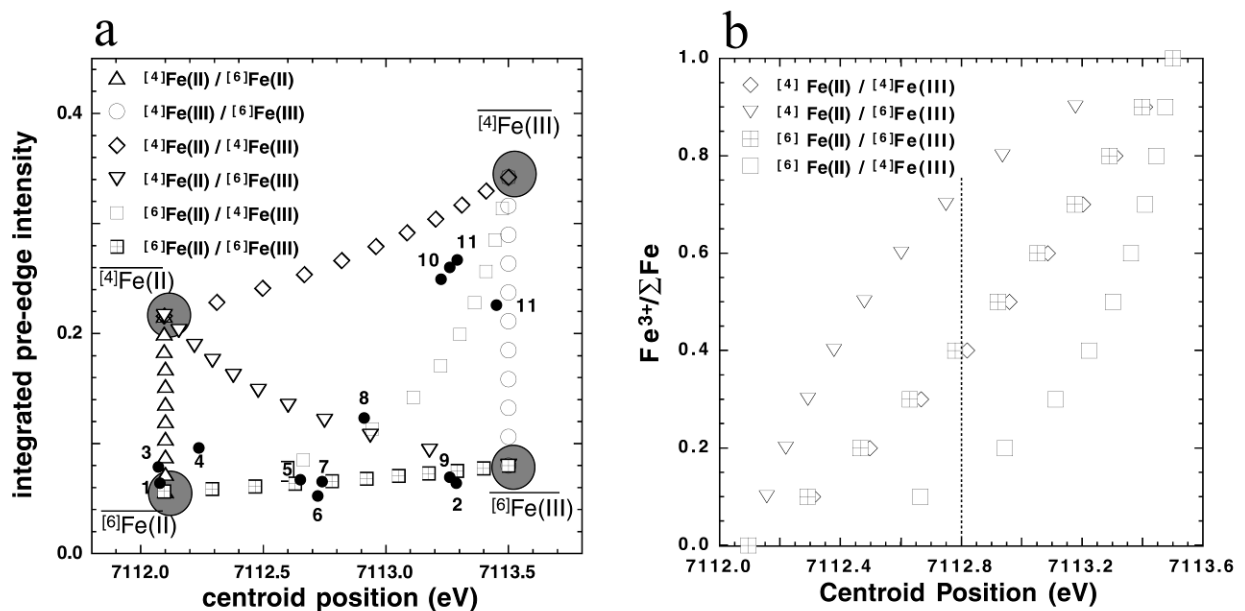


Figure 24 : (a) Positionnement d'échantillons, dont la spéciation du fer est connue, au sein d'un quadrilatère défini par quatre pôles purs  $\text{Fe}^{2+}[\text{IV}]$ ,  $\text{Fe}^{2+}[\text{VI}]$ ,  $\text{Fe}^{3+}[\text{IV}]$ , et  $\text{Fe}^{3+}[\text{VI}]$ . (b) Evolution du  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  en fonction de l'énergie du centroïde et de la coordinence du fer (d'après Wilke et al., 2001).

On observe alors que la courbe exprimant la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  en fonction de l'énergie du centroïde est quasiment linéaire lorsqu'il n'y a pas d'évolution de la coordinence (losanges blancs et carrés marqués d'une croix, Figure 24b). Par contre, lorsque l'oxydation du fer en site octaédrique s'accompagne d'une incorporation du fer en site tétraédrique, la courbure de la courbe de calibration augmente (carrés blancs, Figure 24b). Ainsi la quantification de l'état d'oxydation demande d'utiliser des courbes de calibrations fournies par ces mêmes auteurs.

## 2.2.4.2) Speciation du fer dans la serpentine

Dans nos systèmes chimiques, les seules phases minéralogiques susceptibles de contenir du  $Fe^{3+}$  sont la magnétite et la serpentine. Après avoir déterminé la concentration en  $Fe^{3+}$  dans les mélanges minéralogiques, il est donc possible, en se basant sur une analogie avec l'Equation 10, de calculer la concentration en  $Fe^{3+}$  dans la serpentine. Pour cela, nous utilisons la relation suivante :

$$\left( \frac{Fe^{3+}}{\sum Fe} \right)_{mélange} = \left( \left( \frac{Fe^{3+}}{\sum Fe} \right)_{mgt} \cdot C_{mgt}^{Fe} \cdot X_{mgt} \right) + \left( \left( \frac{Fe^{3+}}{\sum Fe} \right)_{serp} \cdot C_{serp}^{Fe} \cdot X_{serp} \right) \quad (\text{Eq. 16})$$

où  $C_{mgt}^{Fe}$  et  $C_{serp}^{Fe}$  représentent les concentrations respectives en fer dans la magnétite (*mgt*) et dans la serpentine (*serp*), et où  $X_{mgt}$  et  $X_{serp}$  sont les fractions molaires respectives de magnétite et de serpentine. Par ailleurs, nous rappelons que le rapport  $Fe^{3+}/\sum Fe$  dans la magnétite est connu, et égal à 2/3.

D'autre part, nous savons que la magnétite contient une proportion fixe de fer tétraédrique ( $Fe^{IV}/\sum Fe = 1/3$ ). Il est alors possible de déterminer la proportion de fer tétraédrique dans la serpentine en utilisant la même relation que l'équation 16, mais en remplaçant le  $Fe^{3+}$ , par le fer en coordinence 4, noté  $Fe^{IV}$  dans la relation suivante :

$$\left( \frac{Fe^{IV}}{\sum Fe} \right)_{mélange} = \left( \left( \frac{Fe^{IV}}{\sum Fe} \right)_{mgt} \cdot C_{mgt}^{Fe} \cdot X_{mgt} \right) + \left( \left( \frac{Fe^{IV}}{\sum Fe} \right)_{serp} \cdot C_{serp}^{Fe} \cdot X_{serp} \right) \quad (\text{Eq. 17})$$

## 2.3) Méthodologie pour la caractérisation de fragments de roche

Certaines de nos expériences ont été réalisées à l'aide fragments de péridotite. Afin de caractériser ces échantillons, une approche différente a été adoptée. De fait, et contrairement aux poudres multi-cristallines, les échantillons sous forme de fragments font intervenir la notion de caractérisation spatiale. Pour suivre les évolutions spatiales en termes de chimie ou de structure, nous avons caractérisé ces échantillons à l'aide de cartographies de haute résolution acquises sur microsonde électronique et/ou sur ligne de lumière micro-focalisée.

### 2.3.1) Cartographie par microsonde électronique

La microsonde électronique a été utilisée pour cartographier les variations chimiques au sein des veines de serpentines synthétiques. Les analyses ont été réalisées à l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP) à l'aide d'une microsonde CAMECA SX100. Les conditions d'analyses, optimisées pour l'imagerie sur des matériaux ferromagnésiens, sont tirées de l'étude de De Andrade et al. (2006). Celles-ci sont de 15 kV, 100 nA et 300 ms de temps de comptage par point d'analyse. La microsonde est équipée de quatre spectromètres dispersifs en longueur d'onde (Wavelength Dispersive Spectrometer, WDS). Au total, huit éléments ont été cartographiés : Si, Ca, Fe, Mg, Al, Cr, Ni et Na. La taille de faisceau et le pas d'échantillonnage ont été fixés à 1  $\mu\text{m}$  chacun.

La majeure partie du traitement des données a consisté à quantifier, en poids d'oxydes, les éléments mesurés sur les cartes. Pour cela, nous avons utilisé le protocole décrit par De Andrade et al. (2006) et Vidal et al. (2006), et dont le principe a également été adopté dans mon travail de Master « Recherche ». Ce protocole nécessite l'attribution de chaque pixel à une seule phase minérale déterminée sur des critères chimiques. Pour cela, nous avons utilisé la fonction *kmeans* disponible sur MATLAB. Cette étape est complétée par l'acquisition de mesures ponctuelles quantifiées sur chacune des phases minérales de l'échantillon. La loi utilisée pour quantifier ces cartes a été énoncée par Castaing (1951) :

$$C_{pix}^{elt} = C_{std}^{elt} \cdot \frac{n_{pix}^{elt}}{n_{std}^{elt}} \quad (\text{Eq. 18})$$

où  $C_{pix}^{elt}$  est la concentration en un élément sur un pixel donné,  $C_{std}^{elt}$  est la concentration en un élément sur la mesure standard,  $n_{pix}^{elt}$  est le nombre de coups attribués à un élément sur ce pixel, et  $n_{std}^{elt}$  est le nombre de coup sur la mesure standard.

### 2.3.2) Cartographie par micro-spectroscopie XANES

Nos échantillons ont également été caractérisés par cartographie micro-XANES au seuil K du fer (Muñoz et al., 2006 ; Pascarelli et al., 2006), réalisées sur la ligne de lumière d'EXAFS dispersif, ID24 à l'ESRF. Le principe de cette méthode consiste à enregistrer un spectre XANES complet en chaque pixel de la carte. A ce jour, seul un dispositif expérimental d'analyse dispersive en énergie

permet l'acquisition de spectres dans des temps suffisamment courts pour permettre de réaliser des cartes de plusieurs centaines de milliers de pixels. Le rapport « signal-sur-bruit » des spectres XANES étant comparable aux spectres acquis dans des modes plus conventionnels, ces cartographies sont relativement riches en information, et permettent notamment de calculer des cartes de spéciation ou encore des cartes de phases (voir par exemple, Muñoz et al., 2006 ; Vidal et al., 2006 ; Muñoz et al., 2008 ; Andréani et al., 2008 ; Aquilanti et al., 2009).

Le traitement des données est réalisé à l'aide du Logiciel XasMap (décrits dans les articles de Muñoz et al., 2006 et 2008). Dans le cadre de cette thèse, ce logiciel nous a permis d'extraire différents paramètres, comme l'aire et/ou l'énergie du centroïde des pré-pics. Les données seront donc interprétées en termes de cartographies quantitatives d'état d'oxydation ou encore de coordinence du fer dans nos péridotites altérées.

### 3) MODÉLISATIONS THERMODYNAMIQUES

---

La compréhension des processus mis en jeu lors de l'interaction entre les fluides et les roches, dans des conditions de sub-surface s'est largement améliorée grâce à l'introduction de modèles numériques. En effet, à partir de bases de données thermodynamiques, ces modèles permettent de simuler les processus de précipitation/cristallisation associés à l'altération hydrothermale des roches pour des conditions très variables en termes de système chimiques, pressions, et températures. De nombreux logiciels sont couramment utilisés par la communauté des minéralogistes (EQ3/6, PHREEQC, CHESS, GEM-Selektor). Ces logiciels ne possèdent pas de bases de données inter-cohérentes et leurs interfaces graphiques s'avèrent le plus souvent assez rudimentaires. Suivant les besoins de l'utilisateur, la simulation d'un système donné peut parfois nécessiter l'écriture d'un script assez complexe requérant une connaissance poussée du logiciel. Afin d'éviter ces problèmes, nous avons choisi d'utiliser le logiciel *ARXIM*. Ce dernier offre la possibilité d'utiliser différentes bases de données thermodynamiques relatives à notre système chimique (Helgeson et al., 1981 ; Berman, 1991). *ARXIM* présente également l'avantage de coupler les modules de thermodynamiques à des bases de données cinétiques. L'écriture de scripts simples permet de modéliser des systèmes complexes grâce aux différentes fonctions disponibles dans le logiciel, comme la simulation à l'équilibre, la simulation en mode dynamique (cinétique), l'injection de fluide, ou encore le changement des propriétés physico-chimiques du système en cours de calcul.

#### 3.1) Notions d'équilibre thermodynamique et de cinétique réactionnelle

Les processus de transport de matière sont contrôlés par les équilibres et les déséquilibres thermodynamiques du système considéré. En effet, et conformément au second principe de la thermodynamique, les espèces chimiques constitutives d'un milieu hétérogène vont se déplacer afin d'atteindre le lieu où leur potentiel chimique est minimal. Ce potentiel est défini par :

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} \quad (\text{Eq. 19})$$

où  $G$  est l'énergie libre de Gibbs et  $n_i$  le nombre de moles de l'espèce  $i$ . L'énergie libre est également notée :



$$G = \sum_i \mu_i \cdot n_i \quad (\text{Eq. 20})$$

Dans un système à plusieurs composants,  $dG$  s'exprime :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i \cdot n_i \quad (\text{Eq. 21})$$

Il existe ainsi une forte dépendance entre les conditions de pression et température d'une part, et le potentiel chimique d'autre part. Aussi, à pression constante, le potentiel peut s'écrire de la manière suivante :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) \quad (\text{Eq. 22})$$

où  $\mu_i^0$  est le potentiel chimique standard,  $a_i$  est l'activité de l'espèce  $i$ ,  $R$  la constante des gaz parfaits ( $8.31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), et  $T$  est la température en K. Les équations 21 et 22 indiquent donc qu'un simple changement de pression ou de température conduit à faire varier le potentiel chimique, et induit donc des déséquilibres thermodynamiques.

La notion de potentiel chimique permet d'introduire l'activité ( $a_i$ ) d'une espèce  $i$ . Dans le cadre d'une solution, cette activité est définie suivant la relation:

$$a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C_0} \quad (\text{Eq. 23})$$

où  $\gamma_i$  correspond au coefficient d'activité de l'espèce  $i$ ,  $C_i$  représente sa concentration en solution, et  $C_0$  est une concentration de référence égale, par définition, à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Dans ARXIM, le potentiel chimique de chaque espèce aqueuse est défini à l'équilibre comme :

$$\psi_i = \mu_i \cdot \sum_p \nu_p^i \cdot \mu_p = 0 \quad (\text{Eq. 24})$$

où  $p$  et  $i$  correspondent respectivement aux espèces aqueuses dites « primaires » (généralement le solvant) et « secondaires ». Les variations de l'activité des espèces aqueuses vont directement influencer les processus de précipitation/dissolution. Dans ARXIM, l'intensité de ces processus est définie à partir de l'écart à l'équilibre ( $\Omega_m$ ) entre le minéral et la solution. A l'équilibre le taux de dissolution est égal au taux de précipitation  $\Omega_m = 0$ . Si  $\Omega_m < 1$  alors, le minéral se dissout avec une vitesse définie par la relation suivante :

$$V_m^d = S_{r_m} \cdot k(T) \cdot \prod_i a_i \cdot (1 - \Omega_m) \quad (\text{Eq. 25})$$

où  $S_{r_m}$  est la surface réactive du minéral,  $k(T)$  est coefficient de vitesse de réaction calculé loin de l'équilibre. Au contraire, dans le cas où  $\Omega_m > 1$ , alors le minéral précipite avec une vitesse définie comme il suit :

$$V_m^d = S_{r_m} \cdot k(T) \cdot \prod_i a_i \cdot (\Omega_m - 1) \quad (\text{Eq. 26})$$

La dépendance de ces processus vis-à-vis de la température s'exprime dans le coefficient de vitesse. Ce paramètre permet de définir la cinétique de la réaction et est intégré dans le logiciel suivant une loi d'Arrhénius (Lasaga, 1984) :

$$k(T) = 10^{-pk} e^{\left( \frac{-E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right)} \quad (\text{Eq. 27})$$

où  $E_a$  est l'énergie d'activation de la réaction,  $pk$  une constante d'équilibre,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  la température du système, et  $T_{ref}$  une température de référence généralement déterminée dans une étude de cinétique.

### 3.2) Simulations à l'équilibre et cinétique

Les premières simulations ont été réalisées à l'équilibre thermodynamique. Dans ces modèles, la variable « temps » n'intervient pas. Pour un système chimique donné, ce type de modélisation permet de contraindre l'assemblage minéralogique final, sans nécessité de préciser les espèces minérales susceptibles d'apparaître lors de l'altération hydrothermale. Nous avons donc toujours effectué des calculs à l'équilibre avant de réaliser des simulations de cinétique réactionnelle.

Dans nos simulations, nous avons utilisé les bases thermodynamiques proposées par Helgeson et al. (1981). Certains minéraux modélisés (olivine, serpentine) sont en réalité composés de solutions solides intermédiaires entre leurs pôles ferreux et magnésiens. Comme les bases de données thermodynamiques contiennent uniquement des pôles purs, les variables thermodynamiques correspondantes aux solutions solides ont été calculées en considérant le « cas idéal ». Autrement dit, nous considérons que les valeurs d'entropie ( $\Delta S$ ) et d'enthalpie de formation ( $\Delta_f H$ ) définies pour toutes les solutions solides comprises entre les deux pôles purs se situent sur une droite reliant ces deux pôles. Dans notre cas, seuls les solutions solides de l'olivine (forsterite-fayalite), de l'orthopyroxène (enstatite-ferrosilite), et de la serpentine (chrysotile-greenalite) ont été calculées. Il est

important de signaler que le fer intégré dans ces solutions solides n'est que sous la forme  $\text{Fe}^{2+}$ . Ainsi, les serpentines modélisées dans nos simulations ne contiennent pas de  $\text{Fe}^{3+}$  et ne permettent donc pas de contraindre la contribution de la serpentine dans la production d'hydrogène. Les données thermodynamiques de toutes les solutions solides sont disponibles dans l'annexe B. Par définition, les réactions hydrothermales dans *ARXIM* sont effectuées avec 1 kg d'eau. Ainsi, le nombre de moles de minéraux et les concentrations des fluides sont systématiquement recalculées par rapport à cette quantité d'eau afin de définir le rapport eau/roche recherché.

Afin de comparer nos vitesses de réaction expérimentale avec des modèles thermodynamiques, nous avons également réalisé des simulations de cinétique réactionnelle. Pour cela, *ARXIM* propose un module « cinétique » dans lequel le temps de calcul intervient. De la même manière que la simulation à l'équilibre, le logiciel considère un système contenant 1 kg d'eau. Cependant, il faut ici définir une durée de simulation et un pas de temps (en heure, jour, ou année). Enfin, la granulométrie doit être clairement notifiée dans le but de contraindre une surface de réaction, paramètre essentiel lorsque l'on fait de la cinétique. Ces modèles sont essentiellement présentés dans le chapitre 4 de cette thèse.





# III. EXPÉRIENCES ET RÉSULTATS



Huit expériences principales ont été réalisées pendant ces travaux de thèse. Celle-ci sont décrites successivement et de manière logique dans cette partie, où trois d'entre elles sont présentées sous la forme d'articles écrits en anglais. Nous avons adopté une démarche expérimentale spécifique à notre problématique.

Notre approche a d'abord consisté à contraindre l'évolution chimique/minéralogique d'une péridotite au cours du processus de serpentinisation, dans des conditions physico-chimiques simples (limitation du nombre de paramètres indépendants), dans le but de mettre en place un protocole de caractérisation adapté à notre système. Ce protocole est basé sur l'utilisation couplée de divers instruments spectroscopiques (DRX, Raman et XANES) pour contraindre à la fois les proportions de phases minérales et la spéciation du fer dans un échantillon se présentant sous la forme d'une poudre polyminérale. Notre première expérience a été réalisée avec une poudre de péridotite (granulométrie = 1 $\mu$ m), altérée de 1 à 70 jours, à 300°C, 300 bar, et sous atmosphère argon, un gaz neutre (expérience 1). Dans un second temps, nous avons voulu tester l'influence d'un gaz réactif dans le système. Pour cela, nous avons altéré une péridotite dans les mêmes conditions P-T en remplaçant simplement l'argon par du CO<sub>2</sub> (expérience 2). La température étant généralement la variable ayant le plus d'influence sur les processus d'interaction eau/roche (cinétique, composition des minéraux), une nouvelle expérience (expérience 3) a été consacrée à l'étude du processus de serpentinisation sur une gamme étendue de température (de 50 à 450°C) et pour des durées de réaction allant de 1 à 190 jours. L'intervalle de température a été précisément choisi pour simuler d'un côté les conditions supercritiques ( $T > 450^\circ\text{C}$ ) présumées dans les parties les plus chaudes de certains sites hydrothermaux, et de l'autre côté les basses températures mesurées dans les sites hors axe tel que « Lost City ». Par ailleurs, certains auteurs considèrent qu'une séparation de phase entre un fluide salé et une phase vapeur a lieu autour du point d'ébullition des fluides à grande profondeur. L'influence de la composition du fluide a donc été testée par l'utilisation d'une phase liquide très enrichie en sel. Une péridotite sous forme de poudre a été altérée en présence de ce saumure, en conditions supercritiques : 450°C, 300 bar (expérience 4).

Le moteur de la circulation hydrothermale provient du gradient de température entre l'eau de mer et la source magmatique. Pour comprendre l'influence de ce gradient sur la composition des fluides et sur les flux de matières entre les parties froides et chaudes du complexe hydrothermal, plusieurs expériences ont ensuite été menées sous gradient de température, avec différentes compositions de péridotite, et avec ou sans atmosphère CO<sub>2</sub> (expérience 5, 6, et 7).

Enfin, si les expériences réalisées à l'aide d'un matériel finement broyé permettent d'augmenter les cinétiques de réaction, elles n'apportent pas d'informations sur les vitesses réelles de



serpentinisation dans une péridotite dont les grains présentent une forte cohésion et limite ainsi la surface de réaction. De même, les aspects structuraux (forme et mode de cristallisation des veines) et compositionnels (chimie de la serpentine) sont négligés. Afin de mieux définir ces processus, des fragments centimétriques de péridotite ont été altérés sur différentes périodes de temps (de 1 à 84 jours) dans l'expérience 8.

Le tableau n°1 résume les outils, protocoles, et conditions utilisés pour chacune de ces expériences.

Expérience	Produit de départ	Composition		Température (°C)	Pression (bar)	Gradient			Type d'autoclave	Caractérisation minéralogique	Caractérisation phase fluide
		du liquide				Atmosphère	thermique	Temps d'expérience (jours)			
<b>1</b>	Lherzolite (poudre) (120 g/run)	Eau déminéralisée (180 mL/run)		300	300	Argon	Non	7, 18, 34, 70	Gros volume	DRX, µ-XRF, XANES, MEB, Raman	GC, ICP-AES
<b>2</b>	Lherzolite (fragments) (10 g/fragment)	Eau déminéralisée		300	300	Argon	Non	15, 29, 36, 43, 48, 84	Gros volume	µ-XRF, XANES (map), EPMA (map)	ICP-AES
<b>3</b>	Lherzolite (poudre) (120 g)	Eau déminéralisée (180 mL)		300	300	CO <sub>2</sub>	Non	61	Gros volume	DRX, MEB, Raman, µ-XRF	GC
<b>4</b>	Lherzolite (poudre) (2.5 mg/capsule)	Eau déminéralisée (25 µL/capsule)	50, 150, 250, 350, 450		300	Air	Non	30, 45, 90, 140, 155, 190	Joint froid	XANES, Raman	-
<b>5</b>	Dunite (10 mg)	Eau déminéralisée (1 mL)		400	1500	Air	Oui	90	Joint froid	MEB	-
<b>6</b>	Lherzolite (poudre) (20 mg)	Eau déminéralisée (1 mL)		300	300	Air	Oui	70	Joint froid	µ-XRF, MEB	-
<b>7</b>	Lherzolite (poudre) (20 mg)	Eau déminéralisée (1 mL)		300	300	CO <sub>2</sub>	Oui	70	Joint froid	µ-XRF, MEB	-
<b>8</b>	Lherzolite (poudre) (100 mg)	Eau salée (3*sw <sup>a</sup> ) (400 µL)		450	300	Air	Non	65	Joint froid	µ-XRF, MEB, Raman	-

Tableau 1 : Récapitulatifs, sous forme de tableau, des différentes expériences menées au cours de cette thèse. <sup>a</sup>sw = eau de mer

## 1) EXPÉRIENCE 1 : PRODUCTION D'H<sub>2</sub> *IN-SITU*

---

*Résumé de l'article de Marcaillon et al. (2011) publié dans le journal Earth and Planetary Science Letters*

En contexte de dorsale lente, l'altération hydrothermale des péridotites produit de grandes quantités d'hydrogène. Cette production est associée à l'oxydation du Fe<sup>2+</sup>, initialement présent dans les minéraux du produit de départ, en Fe<sup>3+</sup> incorporé dans des phases secondaires (Moody, 1976 ; Frost, 1985 ; Janecky et Seyfried, 1986). En particulier, l'expérience menée par Seyfried et al. (2007) a montré que le Fe<sup>3+</sup> n'est pas uniquement incorporé dans la magnétite, mais qu'il intègre également la structure de la serpentine. Cependant, ces auteurs n'ont pas pu quantifier les teneurs respectives en magnétite et serpentine dans leur échantillon expérimental sous forme de poudre. Aussi, les rôles respectifs joués par ces deux minéraux restent mal compris. De plus, Seyfried et al. (2007) n'ont caractérisé que les produits solides récupérés en fin d'expérience. Par conséquent, ni l'évolution de l'assemblage minéralogique, ni la répartition du Fe<sup>3+</sup> au cours du processus de serpentinisation, ne sont connues. Enfin, aucune étude expérimentale n'a été réalisée dans le but de comparer la production d'hydrogène et l'état d'oxydation du fer moyenné dans un échantillon serpentinisé. Il n'est donc pas possible de savoir si l'hydrogène résulte de l'oxydation du seul élément fer, ou si le changement de degré d'oxydation d'autres éléments (Cr, Ni, Al) entre en jeu dans cette production.

Afin de contraindre le rôle des différentes espèces minérales dans la production d'hydrogène au cours du temps, il faut donc effectuer une altération expérimentale dans laquelle les phases minérales et l'état d'oxydation du fer seront précisément quantifiés sur des échantillons présentant divers degrés d'altération. L'état général d'oxydation du fer mesuré sur les produits d'altération devra être rigoureusement comparé aux concentrations d'hydrogène mesurées.

Pour cela, nous avons conduit une expérience basée sur l'altération d'une lherzolite finement broyée (1 µm) dans de l'eau à 300°C/300 bar, de 0 à 70 jours. A la fin de chaque série d'expérience, l'hydrogène gaz a été mesuré à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse. Les produits d'altération ont été récupérés, rebroyés, puis préparés sous forme de pastille (voir Figure 25) pour être analysés par DRX, spectrométrie Raman, et spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du fer. En parallèle, les solutions aqueuses ont été analysées par ICP-AES. Une méthode originale, spécialement adaptée à ce système chimique et basée sur la spectroscopie d'absorption X, a été développée dans le but de caractériser et quantifier les teneurs en fer et phases minérales présentes au sein d'un échantillon sous forme de poudre. Ainsi, nous avons déterminé, au cours de l'altération hydrothermale, l'évolution des concentrations minéralogiques de l'olivine, du pyroxène, et de la magnétite, ainsi que la teneur en fer de la serpentine.

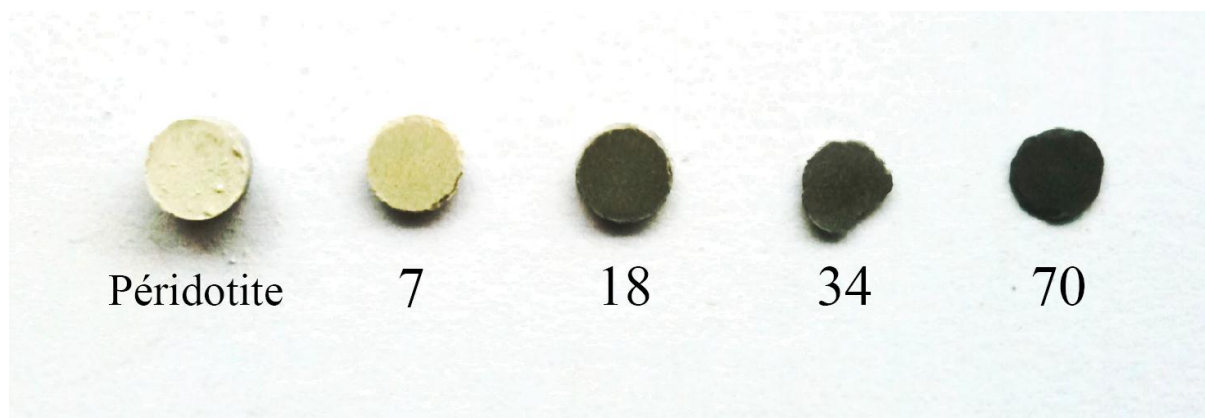


Figure 25 : Pastilles (4mm de diamètre) des différents produits d'altération en fonction du temps d'expérience (en jour).

Après 70 jours d'altération, l'olivine et le pyroxène ont été remplacés par un assemblage composé de serpentine et magnétite, indiquant que le processus de serpentinisation a été mené à son terme. Le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$  apparaît comme linéairement dépendant de la production d'hydrogène et évolue de 0, en début, à 0,66 en fin d'expérience. Les résultats soulignent également les fortes variations dans les concentrations de  $\text{Fe}^{3+}$  incorporé dans la serpentine, qui vont de 0 à 100%, dont 12% sont intégrés dans les tétraèdres. Finalement, le processus de production d'hydrogène a été séparé en trois étapes principales : (1) un premier stade durant lequel la production d' $\text{H}_2$  atteint un maximum à 18 jours et est contrôlée par la cristallisation de magnétite, (2) un stade intermédiaire durant lequel la serpentine incorpore du  $\text{Fe}^{3+}$  et joue donc un rôle majeur (jusqu'à 50%) dans la formation d'hydrogène, en enfin (3) un stade finale pendant lequel la quantité de magnétite augmente à nouveau fortement, allant de  $\sim 2\%$  à  $\sim 5\%$  de l'assemblage minéralogique final. Le dernier stade d'altération est également souligné par une faible augmentation du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$  en accord avec une diminution de la production d'hydrogène. On en conclut que les concentrations en fer ferrique mesurées dans les roches ultrabasiques peuvent constituer un excellent marqueur pour estimer les réserves énergétiques d'un site hydrothermal donné.



## **Mineralogical evidence for H<sub>2</sub> degassing during serpentinization at 300°C/300 bar**

C. Marcaillou<sup>a\*</sup>, M. Muñoz<sup>a</sup>, O. Vidal<sup>a</sup>, T. Parra<sup>b</sup>, M. Harfouche<sup>c</sup>.

<sup>a</sup>*LGCA-OSUG, UMR 5025, Université Joseph Fourier, Grenoble, France*

<sup>b</sup>*Geology-Geochemistry-Geophysics Division, IFP, BP311, 92506 Reuil-Malmaison, France*

<sup>c</sup>*Paul Scherrer Institute, Energy Research Development, Laboratory for Energy and Materials Cycles, Villigen, Switzerland*

Corresponding author:

*E-mail address:* marcaillou.clement@gmail.com

*Present address:* Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines, Maison des geosciences, boîte poste 53, 38041 Grenoble Cedex 9.

*Phone number:* +33 (0)4 76 51 40 60

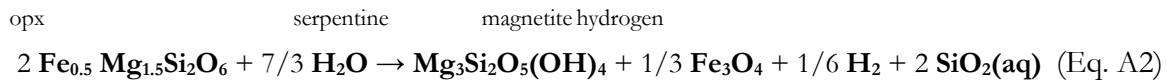
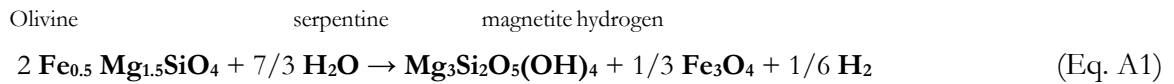
*Fax number:* +33 (0)4 76 51 40 58

**Abstract**

Hydrogen is produced in large amounts during hydrothermal alteration of peridotite in low-spreading-rate mid-ocean ridges. This production is directly linked to reducing conditions in hydrothermal fluids induced by the oxidation of  $\text{Fe}^{2+}$  in primary minerals (olivine and pyroxene) to  $\text{Fe}^{3+}$  in secondary minerals (magnetite and serpentine). A better knowledge of iron speciation in serpentine is therefore crucial to the quantification of hydrogen production during the serpentinization process. For the first time, we have determined the amount of ferric iron in altered peridotite as a function of alteration time. We investigated experimentally the alteration of powdered lherzolite in pure water at 300 °C/300 bar. For each experimental run (0, 7, 18, 34 and 70 days),  $\text{H}_2$  degassing was measured using in-situ gas chromatography and the experimental products were analyzed using XRD, Raman and X-ray absorption spectroscopy at the iron K-edge. In parallel, aqueous solutions were analyzed by ICP-AES. Our results show quasi-complete serpentinization at 70 days with replacement of primary olivine and pyroxene by secondary lizardite and magnetite. The  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$  ratio is linearly dependent on the hydrogen production and ranges from 0 to 0.66 at the end of the experiment. Our results reveal strong variations in  $\text{Fe}^{3+}$  in serpentine for different alteration times, from 0 to 100% of ferric iron, including up to 12% of tetrahedral iron. Hydrogen was produced in three main stages: (1) a first stage during which the  $\text{H}_2$  production rate reaches a maximum at 18 days and is controlled by the crystallization of magnetite, (2) an intermediate stage during which serpentine incorporates ferric iron and thus plays a major role (up to 50%) in the hydrogen formation, and (3) a final stage during which magnetite amount increases from ~2 to ~5% of the mineral assemblage. The last alteration stage is accompanied by a slight increase of the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$  ratio, while the rate of hydrogen production decreases at the end of the experiment. Consequently, variations of the ferric iron contents in natural oceanic peridotites may constitute a good indicator of the “hydrogen-potential” of various ultramafic hydrothermal fields.

## 1. Introduction

At slow spreading mid-ocean ridges, interaction between mantle (i.e., ultramafic) rocks and seawater produces large volumes of serpentinized peridotite (Cannat, 1993; Cannat et al., 1992; Mével, 2003). The hydrothermal alteration of ferro-magnesian minerals like olivine and pyroxene produces iron oxides, magnesium hydroxide and hydrated phases belonging to the serpentine group. Serpentinization is accompanied by the release of hydrogen, which has been measured in high concentration in the fluids expelled in two well-studied hydrothermal fields: Lost City (Foustoukos et al., 2008; Früh-Green et al., 2003; Fu et al., 2007; Kelley et al., 2001; Kelley et al., 2005) and Rainbow (Allen and Seyfried, 2003; Bach et al., 2006; Charlou et al., 2002; Charlou et al., 2010; Douville et al., 2002; Sleep et al., 2004). It is commonly assumed that the H<sub>2</sub> production results from the reduction of H<sub>2</sub>O, which accompanying the oxidation of ferrous iron in primary minerals (e.g., olivine and pyroxene) into ferric iron in secondary minerals, as in the following reactions:



The nature and the amount of reaction products depend on the water/rock (w/r) ratio, the proportion of olivine and pyroxene in the starting peridotite, and the P–T conditions. Although the concentration of magnetite has been accurately related to the degree of alteration in natural peridotites using magnetic susceptibility measurements (Oufi et al., 2002; Toft et al., 1990), the evolution of the Fe<sup>3+</sup> content during serpentinization has never been constrained. Indeed, several studies based on Mössbauer spectrometry have demonstrated that trivalent iron can also be incorporated in natural serpentine (Blaauwet al., 1979; Fuchs et al., 1998; Gonzalez-Mancera et al., 2003; Klein et al., 2009). In addition, Seyfried et al. (2007) showed that Fe<sup>3+</sup> is also incorporated in serpentine formed during the experimental alteration of lherzolite at 200 °C/ 500 bar. The lack of magnetite in the experimental products suggests that the production of H<sub>2</sub> was permitted by the formation of Fe<sup>3+</sup>-bearing chrysotile, which casts some doubt on the validity of the reactions described in Eqs. (1) and (2). The thermodynamic modeling of Klein et al. (2009) and McCollom and Bach (2009) suggests that other reactions might be responsible for the production of H<sub>2</sub>. These authors showed that both the partitioning and the oxidation state of iron are sensitive to temperature and w/r ratio while the formation of magnetite depends on the availability of an external source of silica. However, the thermodynamic simulations were performed at equilibrium



conditions and the influence of kinetics was neglected. Moreover, the thermodynamic calculations did not consider the possible incorporation and evolution of the  $\text{Fe}^{3+}$  concentration in serpentine during the serpentinization process. The present study was aimed at quantifying the evolution with time of the oxidation state of iron and the production of hydrogen associated with the serpentinization of peridotite. For this purpose, we performed several experiments at 300 °C/300 bar and of various durations. The  $\text{H}_2$  produced during reaction was measured by gas chromatography, and the mineral products were characterized using different spectroscopic tools, including XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) spectroscopy at the iron K-edge to quantify their  $\text{Fe}^{3+}$  contents.

## 2. Experiments and analyses

### 2.1. Synthesis procedure

The high concentration of Ca measured in fluid vent at the Rainbow hydrothermal field (66 mM) is consistent with the alteration of a lherzolite-type peridotite (Charlou et al., 2002). For that reason, this experimental study was conducted using a non-altered spinel-lherzolite composition as starting material. The peridotite was sampled at Borée (Massif Central, France), where it occurs as xenoliths in a basaltic flow. This granular peridotite, the so-called G-type peridotite, was investigated in several previous studies (e.g., Leggo and Hutchison, 1968; Mercier and Nicolas, 1975; Xu et al., 1998) and is composed of about 65 vol% olivine, 30 vol% pyroxene and 5 vol% spinel. The mineral phases were individually analyzed by XRF spectroscopy. The inferred compositions are in agreement with the data published by Xu et al. (1998). The bulk analysis of the peridotite was performed by ICP-AES. The chemical analyses of the bulk and the individual minerals are both referenced in Supplementary Table.

Peridotite fragments were ground in agate mortars to fine particles ( $\sim 1 \mu\text{m}$  in size). The experiments were run in a 0.25 L hastelloy PARR autoclave with a w/r of 3/2, i.e. 180 mL distilled water and 120 g of peridotite. The experimental pressure and temperature conditions were defined according to the thermodynamic simulations of Klein et al. (2009) and McCollom and Bach (2009), which predict the most efficient production of hydrogen at 30 MPa and around 300 °C. The setting pressure was regulated at the beginning of the run and after each gas sampling during the run by pumping neutral gas (Argon) into the autoclave, and it was measured with a pressure gauge. The temperature was measured by two thermocouples located at the top and 4 cm above the bottom of the autoclave. The operating temperature was controlled by the thermocouple to  $\pm 1$  °C. The cumulative uncertainties on temperature and pressure are about 3 °C and 5 bar, respectively. Four experimental runs, of 7, 18, 34 and 70 days duration were performed. At the end of each run, the sample was quenching from 300 °C to 30 °C in 10 min with a flow of compressed air.

### 2.2. Fluid sampling and analysis

*2.2.1. Gas chromatography :* Gas phases were sampled in-situ using a regulator system coupled with a 5 cm 141 3 hastelloy tube. The hastelloy tube was first quenched in a 15 °C water for 3 min before the gas was injected in the chromatograph (Varian) at 3 bar. Then, the composition was measured over 10 min using two thermal conductivity detectors (TCD). The absolute uncertainty of these detectors for the measurement of H<sub>2</sub> gas concentration is about 1.25%. For each run, four

analyses were performed to check reproducibility. The “Galaxie Chromatograph” software provides peak processing and gas fraction calculations.

2.2.2. *ICP-AES* : The liquid phases were diluted in 2% HNO<sub>3</sub> and then analyzed by inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) at the Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines (LGCA; Grenoble; France). Results are listed in Table A1.

Time (day)	0	7	18	34	70
Mg (mol/L)	0	1.32e-3	6.58e-4	4.12e-5	4.02e-5
Si (mol/L)	0	3.56e-5	2.62e-4	7.12e-5	1.75e-4
Ca (mol/L)	0	3.25e-4	2.5e-4	1.68e-4	2.33e-4
Fe (mol/L)	0	< DL	< DL	< DL	< DL
pH	ND	5.1	5.2	5.5	5.8
log a(Mg <sup>2+</sup> )	-	-2.88	-3.18	-4.38	-4.38
log a(SiO <sub>2</sub> )	-	-4.45	-3.58	-4.14	-3.76
log a(Mg <sup>2+</sup> /H <sup>+</sup> )	-	7.32	7.22	6.61	7.21

*Table A1: Evolution of the fluid composition during the serpentinization process (< DL = concentrations below the detection limit; ND = No Data.)*

### 2.3. Mineralogical characterization

The solid phases recovered after the experiments were dehydrated at 50 °C for 3 h. They were ground in an agate mortar to obtain micrometric grain size and compressed to 4 mm diameter pellets for mineralogical characterization. Each pellet was then characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman and Fe K-edge XANES spectroscopy.

2.3.1. *X-ray diffraction* : XRD analyses have been performed with a Siemens D501 diffractometer at the LGCA. A large X-ray beam was emitted by a cobalt source with a 40 kV accelerating voltage and a 37.5 mA current.

2.3.2. *Raman spectroscopy* : Raman measurements were performed with an InVia Renishaw Raman spectrometer using a green laser light at 514 cm<sup>-1</sup> with a beam size of 20 µm on the sample in Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI; Grenoble; France). The spectra were recorded between 3600 and 3750 cm<sup>-1</sup>; area that corresponds to the structural OH group vibrations. At minimum, 3 acquisitions per sample were done at

different locations in order to check reproducibility and sample homogeneity. The spectra were then averaged to obtain better statistics.

*2.3.3. X-ray absorption spectroscopy :* XANES spectra were collected at the Swiss Light Source (SLS), on the “super bending magnet” (i.e., 2.9 T) beamline, SuperXAS. The storage ring operating conditions were 2.4 GeV electron energy and 400 mA electron current in the “Top-up” injection mode. A Si(111) double monochromator was used to provide a flux on the sample of  $10^{12}$  ph/s, with a beam-size of  $100 \times 100$   $\mu\text{m}$  and an energy resolution of 1.4 eV at the Fe K-edge (i.e., 7712 eV). Energy calibration of the monochromator was based on the acquisition of XANES spectra in the transmission mode for an iron metallic foil. The incident beam intensity was measured using a “low-noise” ion chamber filled with He-gas. XANES spectra were collected at the Fe K-edge, between 7100 and 7230 eV, in the fluorescence mode using a “Ketek” silicon-drift detector positioned at  $90^\circ$  to the incident beam. For each XANES spectra, three measurements were made in the step-by-step mode with appropriate energy step and dwell times for the different regions of the spectra: 0.3 eV and 4 s for the pre-peak region; 0.5 eV and 3 s for the white line region; 2 eV and 2 s for the rest of the spectra. Data normalization (i.e., edge-jump and slope correction) was performed using the appropriate function of the XasMap program (Muñoz et al., 2006; Muñoz et al., 2008).

### 3. Results

#### 3.1. Fluid composition

Between 0 and 7 days, the fluid composition is characterized by the strong increase of the Mg and Ca concentrations, from 0 to  $1.32 \cdot 10^{-3}$  and  $3.25 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>, respectively. Then the concentrations of these two elements decrease to reach, respectively,  $4.12 \cdot 10^{-5}$  and  $1.68 \cdot 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> after 34 days, and are then stabilized until 70 days. The concentrations obtained for Si are in the same order of magnitude compared to those of Ca. However, the maximum Si content is observed at 18 days ( $2.62 \cdot 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) whereas it is located at 7 days for Ca. Note that the Fe concentrations were not measured since they remain below the detection limit.

#### 3.2. Mineralogical evolution

*3.2.1. X-ray diffraction :* The diffraction patterns for each altered sample are shown in Fig. A1. The mineral assemblage in the starting sample (i.e., 0 days) comprises forsterite, enstatite and clinopyroxene (diopside). After 7 days of hydrothermal alteration, the intensities of the diffraction peaks for these three minerals decrease significantly, suggesting degradation of the crystal structure. No other mineral species is observed at this stage. From then on, the diffractions peaks for the three departure minerals decrease progressively until 70 days, while the peaks for lizardite appear at 18 days and increase until the end of the experiment. Even after 70 days of exposure time, residual forsterite is still observed in the mineral assemblage, but the diffraction pattern is largely dominated by lizardite. As previously observed by Seyfried et al. (2007), magnetite seems to crystallize only in the latest stages of alteration since the related diffraction peaks only appear in the 70 days diffraction pattern. However, even small amounts of magnetite could potentially drive to the release of significant amounts of di-hydrogen, and detection limits using such “traditional” laboratory XRD apparatus (in contrast with X-ray synchrotron sources for instance) may not allow the detection of magnetite in the early serpentinization stages.

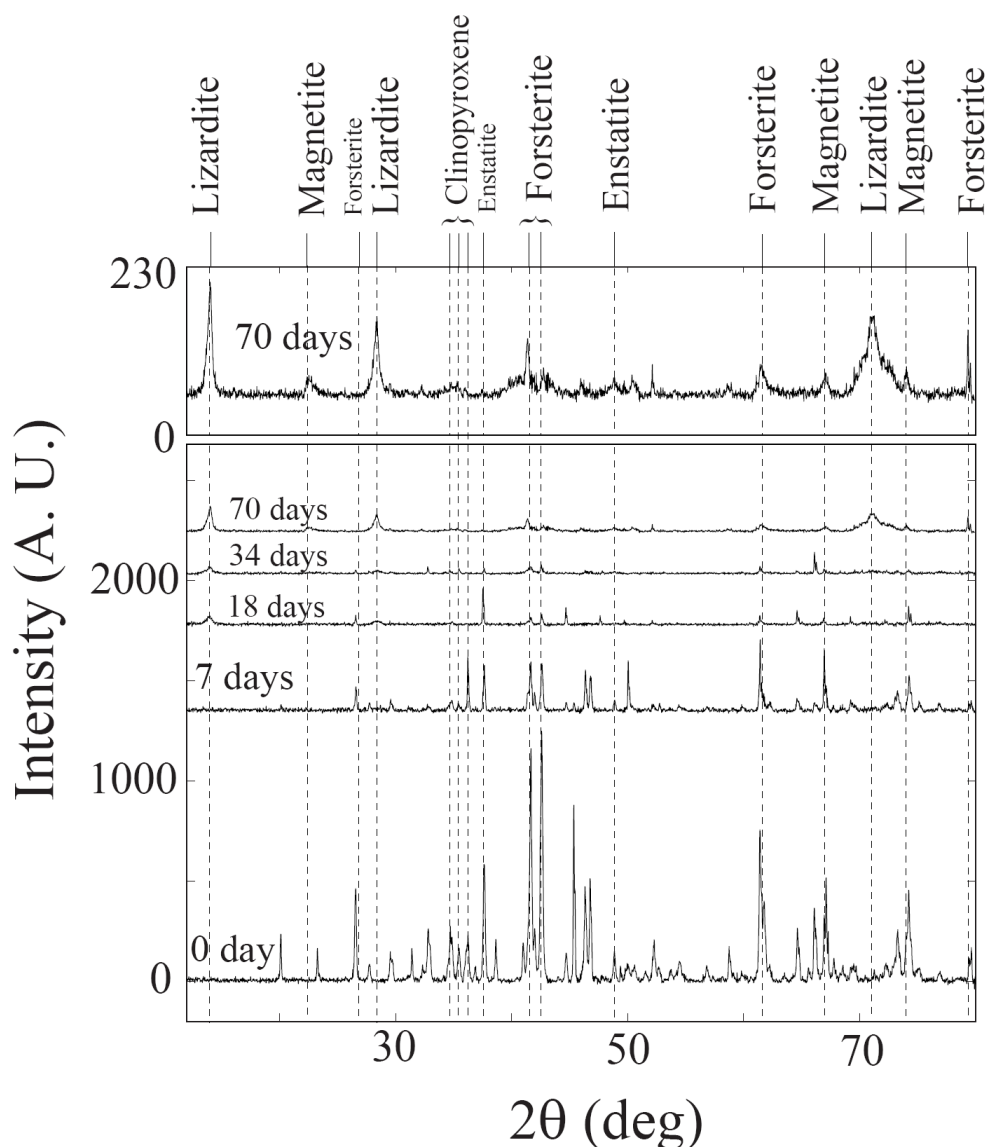


Figure A1: XRD patterns of serpentinized lherzolite for different alteration time. The 70 days spectrum is plotted with a larger vertical scale at the top of figure.

**3.2.2. Raman spectroscopy :** Raman spectroscopy analyses were carried out in order to determine the amount of structural water (i.e., hydroxyl groups) in the different mineralogical assemblages. This technique has already been used to quantify the water concentration for different types of minerals by calibrating the area of the Raman bands (Muñoz, 2003; Thomas, 2000). In our case, since lizardite, a mineral containing 13 wt.% water (Mellini, 1982), is the only hydrated mineral, this method can be used to determine the amount of lizardite in the alteration products. In order to derive the amount of lizardite in the different samples from the area of the OH bands, a calibration curve has first to be established. Thus, we prepared different mechanical mixtures between peridotite and natural “pure” serpentine in ratios ranging from 0 to 100 wt.%.

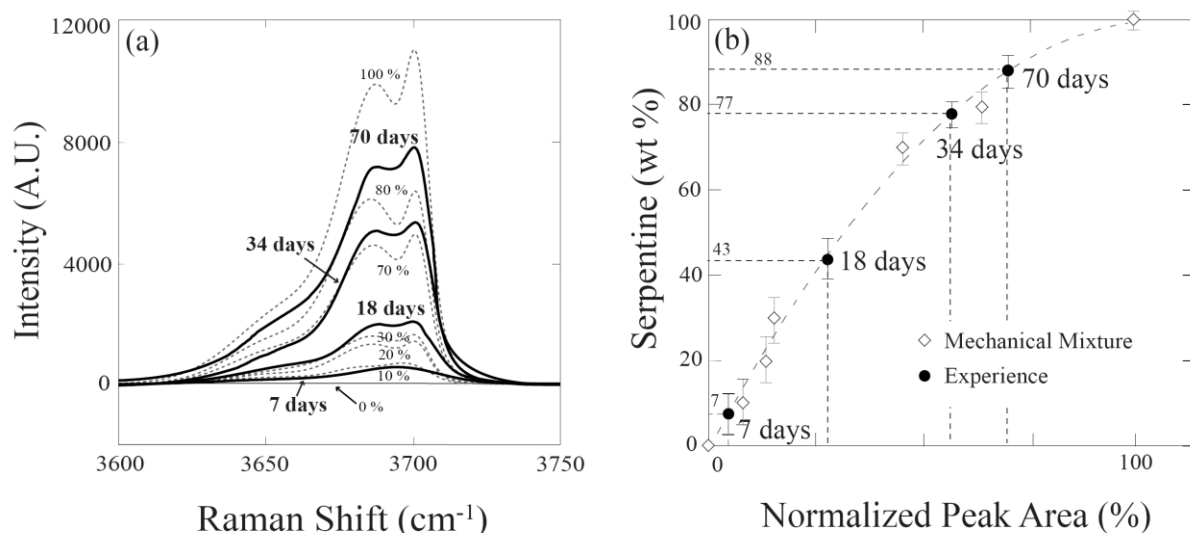


Figure A2: (a) Raman spectra corresponding to the structural OH bands. Mechanical mixtures are represented by dotted lines. Bold black lines correspond to the altered samples after 0, 7, 18, 34, 70 days of serpentinization. (b) Model presenting percentage of serpentine as a function of OH peak area. White diamonds correspond to the mechanical mixtures and full black circles correspond to the experimental samples.

The spectra obtained from the standard mixtures and samples are given in Fig. A2a. A graph of the “serpentine percentage vs. peak areas” is shown in Fig. A2b. The calibration curve, plotted as a dotted line, follows a two-degree polynomial function. The results indicate 7, 43, 77 and 88 wt.% of lizardite for assemblages that correspond to 7, 18, 34 and 70 days of alteration, respectively. At 70 days, serpentine represents about 90 wt.% of the sample, indicating a quasi-complete serpentinization of the starting peridotite, in good agreement with the XRD data. These data are presented in the Fig. A7a, and will be discussed further in this article.

### 3.2.3. X-ray absorption spectroscopy

3.2.3.1. *Qualitative description.* Fig. A3a shows the normalized XANES spectra collected at the Fe K-edge for the different mineralogical assemblages. The four standard spectra used for the linear combination fits are also presented in the lower part of the figure. Feature A, which corresponds to pre-edge region, will be discussed later in the paper. The white line for the standards as well as for the “mixed” spectra is in the form of a doublet, identified as features B and C. Feature B is higher than C for the olivine and pyroxene spectra, while feature C is more intense for the magnetite and serpentine spectra. The series of “mixed” spectra shows a progressive evolution for these features as a function of time. At 0 days, B is slightly higher than C, in agreement with a mix between the olivine and pyroxene spectra. Then, with increasing experiment duration, the intensity of B decreases while that of C increases. At 70 days, the C is higher than B, in good agreement with

significant contributions of the magnetite and serpentine spectral signatures. Feature D is well identified for all standard spectra except for the one of magnetite, which is subdued and difficult to identify. When compared to the “mixed” spectra, we observe that this feature is relatively well identified at the first stages of alteration and become increasingly subdued and indistinct with the experiment duration, suggesting a significant contribution of the magnetite spectrum at 70 days. Similarly, the feature E shifts towards high energies with increasing experiment duration, in agreement with the shift observed in other spectra; between olivine and pyroxene on one hand, and magnetite and serpentine on the other.

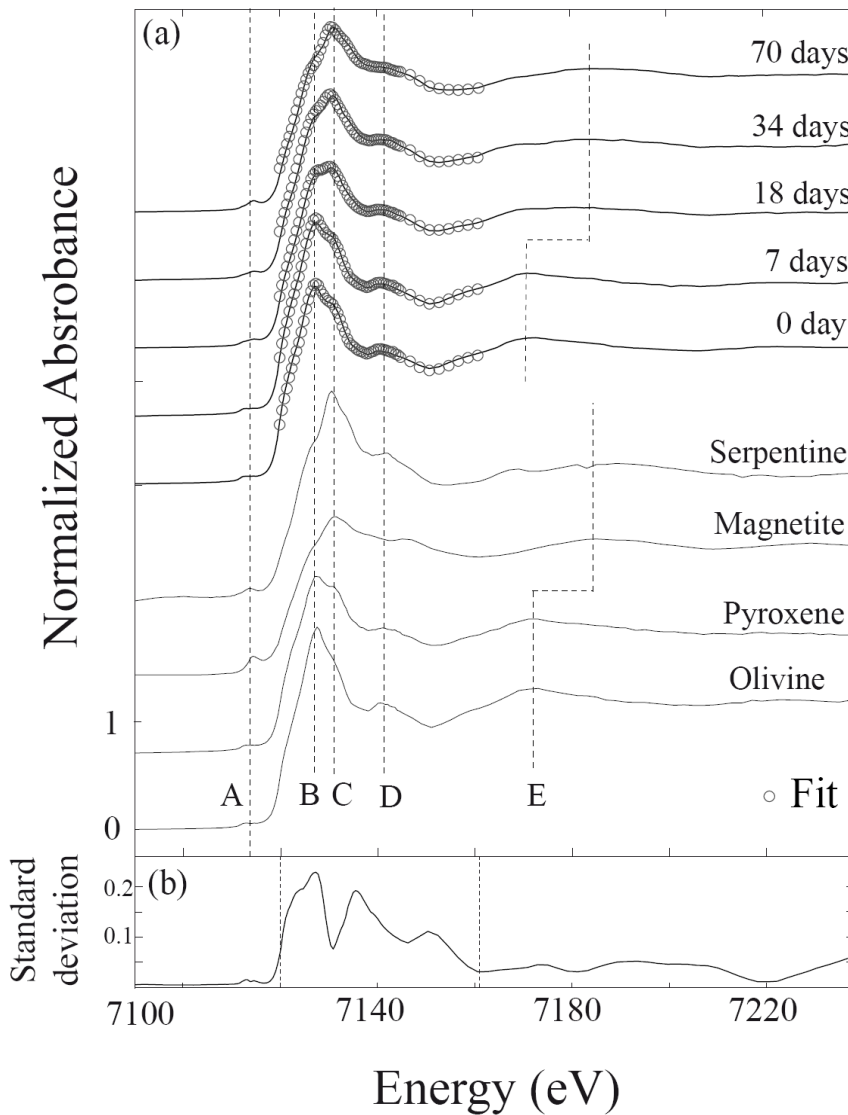


Figure A3: (a) Normalized Fe K-edge XANES spectra of standard minerals and mineralogical assemblages for the different experimental runs. Solid lines represent the experimental data and open circles represent their respective fits using linear combination with four standards (olivine, pyroxene, magnetite and serpentine). (b) Standard deviation calculated for the set of spectra is displayed as a function of energy. The optimized range for linear combination fits is located between 7120 and 7162 eV.

**3.2.3.2. Specific quantitative methodology.** The interpretation of the XANES spectra is based on linear combinations using the appropriate standard components. Since each mineral species identified by XRD (i.e., olivine, pyroxene, lizardite and magnetite) includes some iron in its structure, the XANES measurements of our powdered samples produce weighted averages, in



variable proportions, of the spectral signatures of these minerals. This analytical approach, which involves Fe K-edge XANES spectra measured for mixtures of iron-rich minerals, was recently used to determine the amounts of different minerals or the distribution of iron between coexisting minerals (see previous studies of Andraut et al., 2010; Muñoz et al., 2008). The general equation used to resolve such data can be written as:

$$X_{mixture} = \sum_n X_n \cdot c_n^{Fe} \cdot x_n \quad (\text{Eq. A3})$$

in which  $X$  is a XANES spectrum either for the *mixture* or each mineral species  $n$  (i.e., the spectra of the standards);  $c_n^{Fe}$  and  $x_n$  are, respectively, the iron molar concentration and the molar fraction of the mineral  $n$ . In our specific case, the minerals involved are olivine (Ol), pyroxene (Px), lizardite (Lz) and magnetite (Mgt). Ol and Px constitute the starting materials of the alteration experiments. Therefore, their iron concentrations are known and only their respective molar fractions decrease during the alteration process. Note that, as shown by the XRD data, two types of pyroxenes are present in the initial peridotite: enstatite and diopside. However, because their spectral signatures (i.e., XANES at the Fe K-edge) are similar (see for example the spectrum of diopside in Wilke et al., 2001) and the amount of diopside is much lower than enstatite, we made the assumption that only one spectrum is required to efficiently fit our data. The spectrum used is the weighted average of the two spectra, relative to their respective abundance in the rock. Magnetite an alteration product with a constant iron content and its molar fraction can be easily determined from Equation A3. In lizardite, main alteration mineral in our experiments, both the iron concentration and the molar fraction can vary. Therefore, the Lz concentrations obtained by Raman spectroscopy (described in the previous section) will be introduced as molar fractions in the calculation process. The resulting values obtained from the least square minimization (i.e., XANES “mixture” *vs.* XANES “standards”) correspond, for each mineral, to the product  $c_n^{Fe} \cdot x_n$ . The parameters required for the linear combination calculations therefore are the molar fractions,  $x_n$ , of Ol, Px and Mgt, and the iron concentration,  $c_n^{Fe}$ , of lizardite. In order to determine the optimized energy range for the linear combinations, we calculated the standard deviation of the complete set of data following the method of Muñoz et al. (2008). The result is shown in Figure A3b. The pre-edge region is *a priori* not directly correlated to the XANES shape so that we did not take it into account for the calculations. The standard deviation curve shows that variability is less than 25 % above 7162 eV, so that we define an optimum energy range for the calculations between 7120 and 7162 eV. The models obtained from the linear combinations are displayed as grey-circle curves in Figure A3a.

In order to determine the error bars due to the normalization of the XANES spectra, the fit quality was tested by random variations of both height and slope of the spectra, based on a Monte-Carlo algorithm. The maximum height and slope variations applied in this algorithm are  $\pm 3\%$  and  $\pm 0.3 \text{ keV}^{-1}$ , respectively. For each experimental run (7, 18, 34, and 70 days), 50,000 iterations were calculated for each spectrum, including the “mixture” and the standard spectra. Fig. A4a shows effect of both parameters – height (grey dotted lines) and slope (black dotted lines) – using the 7-day spectrum as a reference. For better understanding, black solid lines represent the extreme shapes authorized for the spectra after 20,000 iterations. Note that extreme shapes are really distorted and would be not usually considered as correctly normalized spectra. As an example, Fig. A4b shows the binomial distribution of the magnetite content for the 18-day run. Results obtained for the phase concentrations, together with associated error bars, are shown in Fig. A7a. Note that the errors bars never exceed more than 7 mol%, even for the minerals containing low concentrations of iron (i.e., olivine and pyroxene). In the 70 days experiment, the concentration of the residual forsterite observed in XRD spectra (Fig. A1) matches with the inferred error bars. On the other hand, the error bars are smaller than symbol size in the case of magnetite since this mineral contains high concentration of iron ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). The determination of magnetite concentrations are thus extremely well constrained.

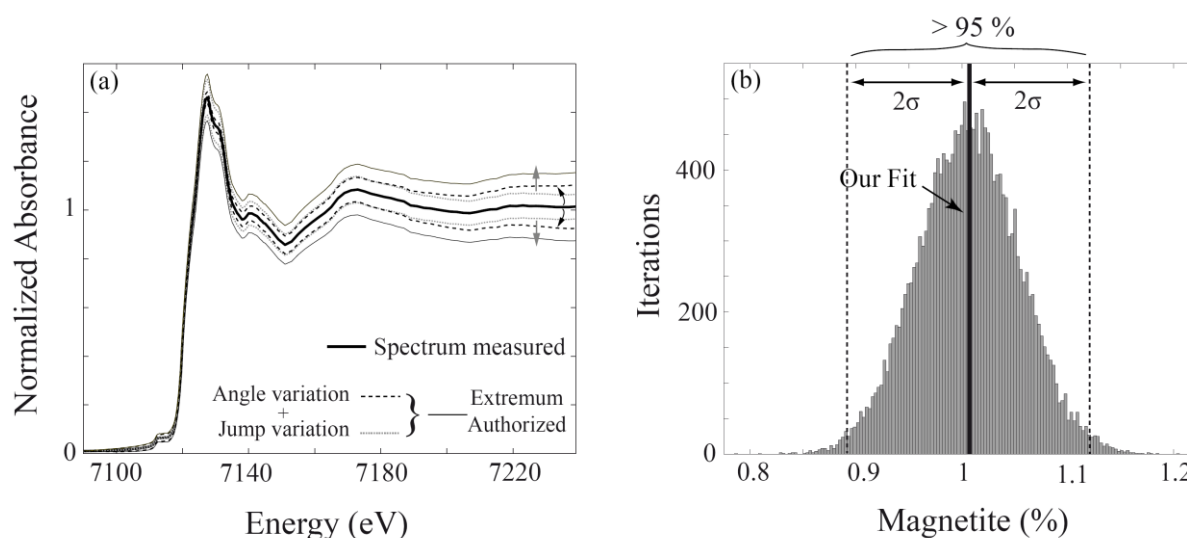


Figure A4: (a) Random sampling of 50000 XANES spectra using a measured XANES spectrum as a reference (here 7 days spectrum). (b) Number of iterations plotted as a function of magnetite percentage in order to estimate the error bar on magnetite amount at 18 days.

**3.2.3.3. Quantitative results.** Fig. A7a shows the mineral evolutions as a function of alteration time. The serpentinization reaction begins slowly in the early alteration stages, reaches a maximum after around 15 days, and then decelerates progressively to reach a quasi-plateau with a slightly

positive slope from about 40 days. According to the Raman results, after 70 days of alteration, the amount of serpentine in the mineralogical assemblage is 52 mol%. In parallel, the amount of olivine decreases relatively symmetrically compared to that of serpentine, from 71 mol% at the beginning, to ~0 mol% after only 34 days of alteration. In contrast, the amount of pyroxene decreases quasi-linearly from 29 mol% in the starting material to 0 mol% after 70 days. Finally, this diagram reveals that the crystallization of magnetite starts in the very early stage of serpentinization, to reach around 5 mol% at the end of the experiment. Despite its low concentration in the final product, magnetite produces a strong signal in the XANES “mixture” spectra. Therefore, XANES spectroscopy offers a much better detection limit for magnetite compared to our XRD measurements, which only reveal the presence of magnetite at the latest alteration stage. Finally, based on the linear combinations, the concentration of iron in serpentine could be calculated using Eq. (A3). The values are listed in Table A2 and will be used to constrain the iron speciation in the serpentine.

### 3.3. Iron speciation in serpentine

Pre-peaks of the K-edge XANES spectra of transition metals are particularly sensitive to the oxidation state of the cation probed as well as the geometry (degree of symmetry) of its crystallographic site; the latter being generally correlated to the coordination number (e.g., Farges et al., 2001a,b; Wilke et al., 2001). Serpentine is a phyllosilicate with a “T–O” sheet structure, i.e., tetrahedral (coordination IV) and octahedral (coordination VI), so that the geometry effects on pre-peaks can be directly related to coordination numbers. The pre-peaks were fitted according to the method of Wilke et al. (2001) that involves four pseudo-voigt functions (i.e., Gaussian and Lorentzian components). The full-width half-maximum was fixed at 1.5 eV and the Gaussian–Lorentzian ratio was fixed at 1. A fifth function was used to fit the baseline between 7109 and 7117 eV. The area and centroid values obtained for the pre-edge features were calibrated using the following model phases: diopside for  $^{[VI]}\text{Fe}^{2+}$ , staurolite for  $^{[IV]}\text{Fe}^{2+}$ , andradite for  $^{[VI]}\text{Fe}^{3+}$  and sanidine for  $^{[IV]}\text{Fe}^{3+}$ . The calibration curve used to derive the oxidation state of iron from the centroid position will be explained later. The baseline-corrected pre-peaks are shown in Fig. A5 for the spectra collected at 0, 7, 18, 34 and 70 days. The figure shows the experimental data as circles, the fitted pre-peaks as solid lines and for each spectrum, the four individual peaks used to fit the data (dotted lines). Additionally, two vertical dotted lines indicate the energies of the pre-peak centroids that correspond to 100% of  $\text{Fe}^{2+}$  in the sample (left line) and 100% of  $\text{Fe}^{3+}$  (right line). These values were determined from the analysis of the pre-edges of our model compounds.

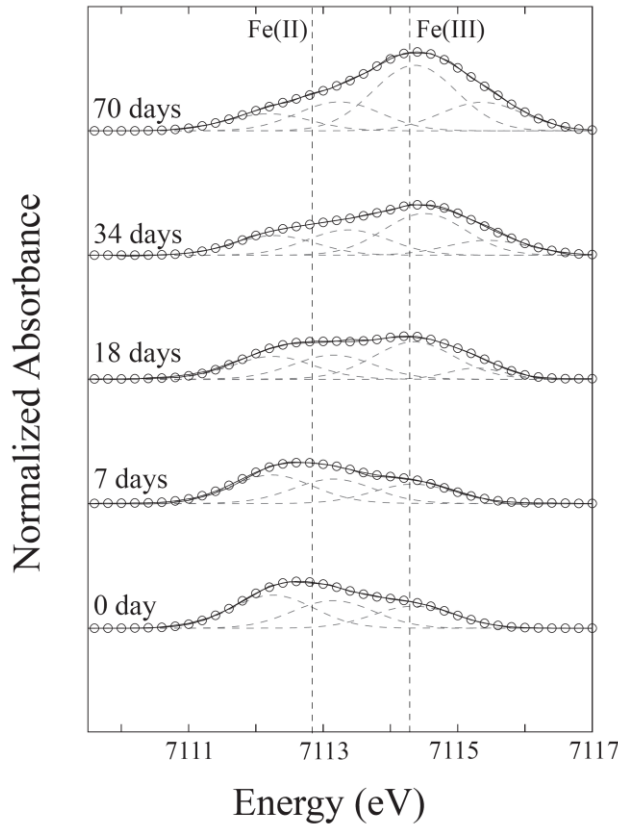


Figure A5: Normalized Fe-K pre-edge spectra of the experimental powders. Pre-edge fits are represented as open black circles. The two vertical dotted lines indicate the energy positions of the pre-edge centroids, both for ferrous and ferric iron.

Fig. A6 clearly shows that the main components of the pre-peaks are located around the  $\text{Fe}^{2+}$  position at 0 days, and they shift progressively towards higher energies, i.e., toward the  $\text{Fe}^{3+}$  position, as the duration of the experiment increases. This observation indicates an increasing  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$  in the assemblage. In addition, there is a slight increase in the peak area from 0 to 70 days.

These observations most likely suggest that the

oxidation state of iron increases with the alteration of the sample, and that part of it undergoes a transition towards lower coordination number. The results obtained for the centroid energies and the integrated areas are plotted in Fig. A6a. The template defined by the four grey circles is based on our model compounds as defined in the preliminary work of Wilke et al. (2001). The starting material is located close to the  $^{\text{VI}}\text{Fe}(\text{II})$  end-member, in agreement with the speciation of iron in olivines and pyroxenes. The integrated areas increase with time with a distinct change in slope at 34 days. Wilke et al. (2001) show a quasi-linear relationship between the integrated pre-edge area and the coordination number of iron. We infer that the amount of tetrahedral iron increased from 0% at the beginning of the experiment to about 25% of total iron after 70 days of alteration. The two distinct regimes observed most likely correspond to a change in the crystallization process.

In order to quantify these variations in terms of oxidation state of iron, we calculated a calibration curve using model compounds (i.e., iron “end-members” with different oxidation states and coordination numbers). Curves 1 and 3 in Figure A6b show the evolution from a starting product with  $^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$  towards two final products,  $^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$  and  $^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$  (from Wilke et al., 2001). The curvature radius of the two curves is inversely proportional to the amount of tetrahedral iron in the final product. In our system, iron is essentially included in magnetite with  $2/3$   $^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$  and  $1/3$   $^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$ . The calibration model used to quantify the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$  ratio in our samples is thus defined by  $2/3$  of the curve 1 and  $1/3$  of the curve 3.

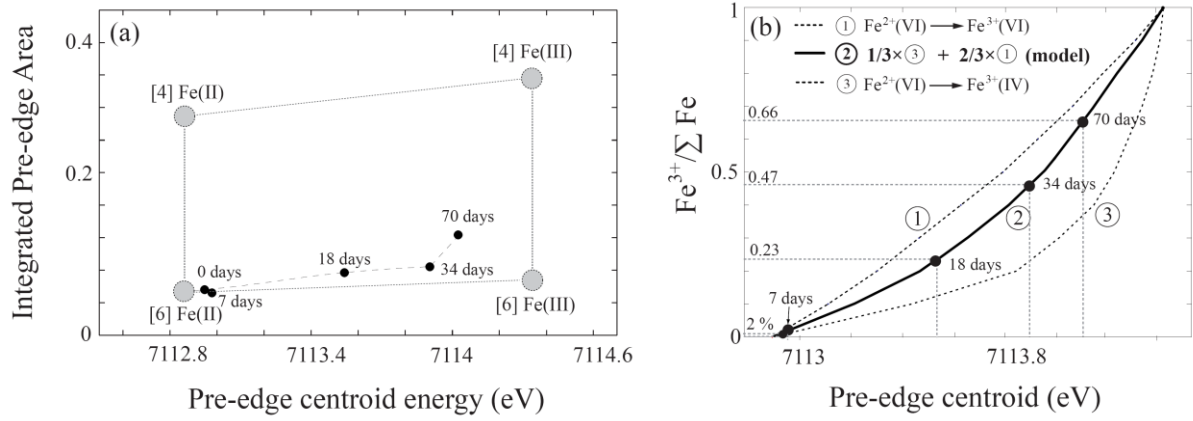


Figure A6: (a) Diagram indicating the area and centroid-energy of pre-edges for the 0, 7, 18, 34 and 70 days samples (black full circles). Larger gray circles correspond to end-members of four pure phases incorporating iron with different oxidation states and coordination numbers (olivine  $^{[VI]}Fe^{2+}$ , staurolite  $^{[IV]}Fe^{2+}$ , andradite  $^{[VI]}Fe^{3+}$ , sanidine  $^{[IV]}Fe^{3+}$ ). (b) Evolution of ferric iron content as a function of pre-edge centroid energy. The quantification curves change as a function of the amount of tetrahedral iron in the oxidized end-member (top right). Curve 1 corresponds to the evolution between  $^{[VI]}Fe^{2+}$  and  $^{[VI]}Fe^{3+}$  end-members, while curve 3 corresponds to the evolution between  $^{[VI]}Fe^{2+}$  and  $^{[IV]}Fe^{3+}$  end-members.

The result is curve 2 in Figure A6b. Each centroid energy value is then reported on this calibration curve, and the values obtained for the  $Fe^{3+}/Fe_{total}$  ratio are 2, 23, 47, 66 %  $\pm$  2% for 7, 18, 34 and 70 days, respectively. The  $Fe^{3+}/Fe_{total}$  (or  $Fe^{3+}$  number; i.e.,  $\#Fe^{3+}$ ) ratios obtained can be expressed in the following way:

$$Fe_{total}^{3+} = (C^{Fe} . x . \#Fe^{3+})_{mgt} + (C^{Fe} . x . \#Fe^{3+})_{serp} \quad (Eq. A4)$$

in which  $c^{Fe}$  is the iron concentration and  $x$  the molar fraction for the different phases. Since  $c^{Fe}$  and  $\#Fe^{3+}$  for magnetite are fixed and equal to 3/7 and 2/3, respectively,  $x$  values are known for both minerals, and, because  $c^{Fe}$  has been previously calculated for serpentine (Fig. A7b), it is possible to calculate the  $\#Fe^{3+}$  for the serpentine phase. Moreover, using the same logic, it is possible to calculate the amount of tetrahedral iron in the serpentine with the following equation:

$$^{[IV]}Fe_{serp} = \frac{^{[IV]}Fe - (^{[IV]}Fe_{mgt} . C_{mgt}^{Fe} . x_{mgt})}{C_{serp}^{Fe} . x_{serp}} \quad (Eq. A5)$$

The results obtained from the Eq. A5 and A6 are reported in Figures A7c and A7d. For a better understanding, we distinguished three stages of serpentinization – “early”, “intermediate” and

“final” – that correspond to the periods 0-18, 18-34 and 34-70 days. Figure A7c shows that  $\#Fe^{3+}$  in serpentine remains close to 0 in the early stage, then increases strongly to 35% in the intermediate and to 66 % at the end final stage. Figure A7c shows that the tetrahedral component of  $Fe^{3+}$  in serpentine is negligible until 34 days and then slightly increases in the final stage to reach about 15 % at the end of the experiment. This speciation information means that the  $Si^{4+}-Fe^{3+}$  substitution in the tetrahedral sites of the serpentine is significant, in agreement with previous qualitative investigations of natural samples (O’Hanley and Dyar, 1993; Gonzalez-Mancera et al., 2003; Andréani et al., 2008; Klein et al., 2009).

Figure A7d displays the evolution of the total amount of trivalent iron in either magnetite or serpentine. In the early stage of alteration, the increase of  $Fe^{3+}$  results essentially from the crystallization of magnetite, while serpentine incorporates only ferrous iron. This trend is completely inverted in the intermediate stage, when the serpentine massively incorporates ferric iron in its structure as magnetite crystallization declines. At 34 days, the contribution of serpentine and magnetite in the  $Fe^{3+}$  storage is similar since they both contain about  $\sim 1/3$  of total ferric iron. Beyond 34 days of alteration,  $Fe^{3+}$  is preferentially incorporated into magnetite, to reach a balance at the end of the experiment when  $3/4$  of ferric iron is incorporated in magnetite and  $1/4$  in serpentine.

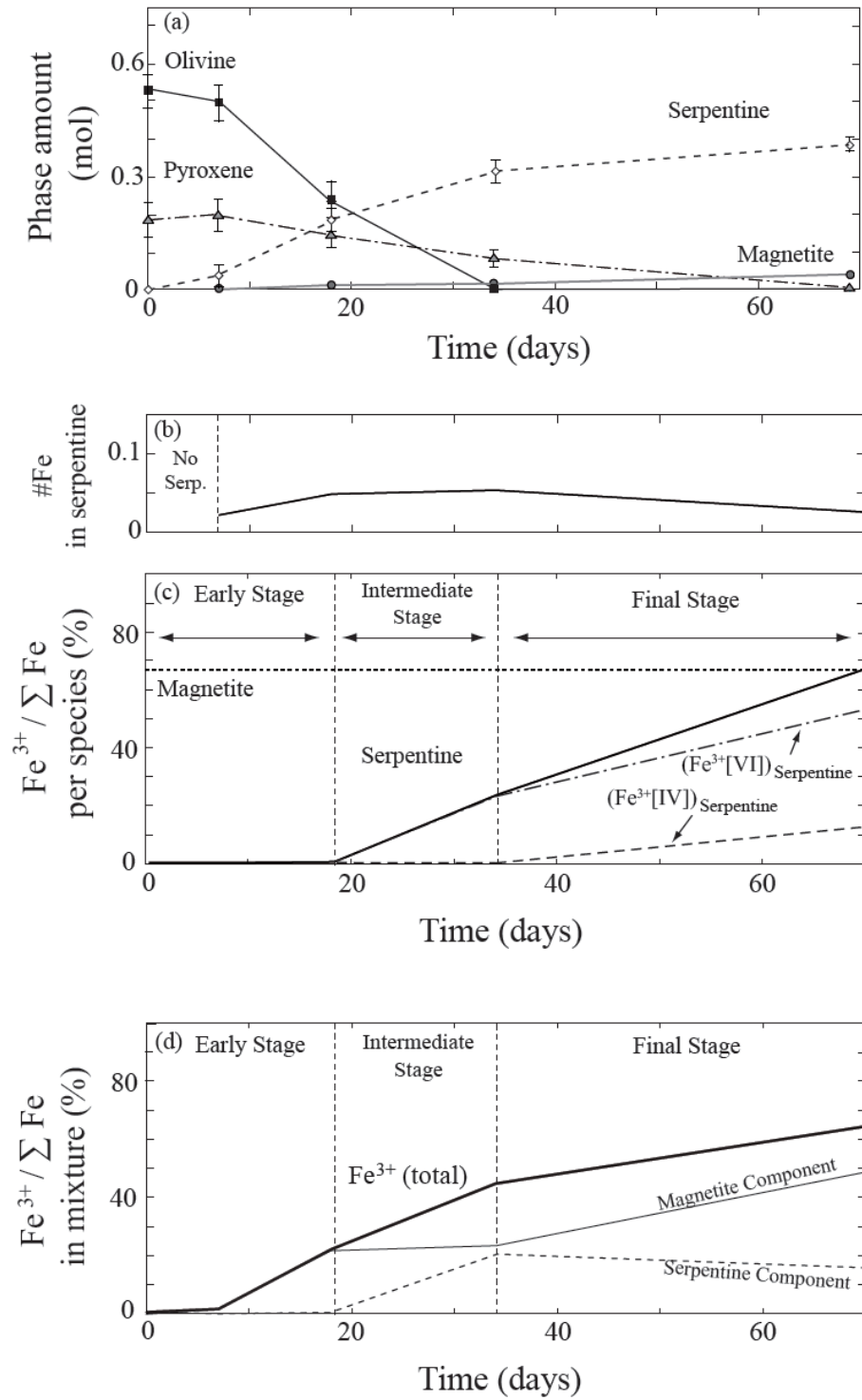


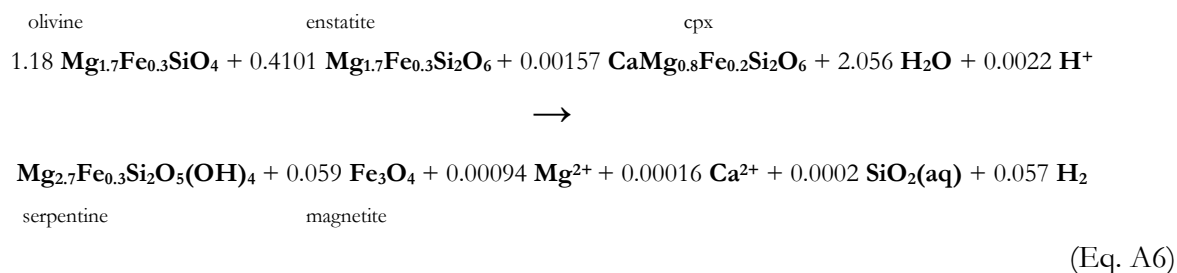
Figure A7: (a) Evolution of the amount of mineral phases during serpentinization. (b) Calculated #Fe in serpentine throughout the alteration. (c)  $\text{Fe}^{3+} / \Sigma \text{Fe}$  calculated for serpentine (bold line) as a function of alteration time. Octahedral and tetrahedral components are displayed in dotted lines.  $\text{Fe}^{3+} / \Sigma \text{Fe}$  in magnetite is constant and equal to  $2/3$ . (d) Evolution of  $\text{Fe}^{3+} / \Sigma \text{Fe}$  for the experimental powders (bold line). The magnetite and serpentine components are presented as solid line and dotted line, respectively.

## 4. Discussion

As abundantly documented in the literature, and in agreement with our experiments, serpentinization is accompanied by the oxidation of iron and the reduction of water into molecular hydrogen. The process was modeled thermodynamically using the Arxim software (<http://www.emse.fr/~moutte/thermodyn/programs/index.html>), already used in previous studies (e.g., Garcia et al., 2010; Kowalewski et al., 2008), which allows one to calculate the evolution of the mineral assemblage and the composition of fluid during serpentinization. The modeling was carried out using the thermodynamic data of Helgeson et al. (1978) and the kinetic data of Panadri and Kharaka (2004), with a water-rock ratio of 3/2 and a  $10^{-6}$  m grain size for all solids. Calculations of the evolution of mineral proportions, displayed in Supplementary Figure, are in excellent agreement with the proportions deduced from spectroscopic measurements (see Fig. A7a). The Arxim software was also used to calculate the pH values of the aqueous solutions at the pressure-temperature conditions of the experiments and the measured concentrations of Mg, Si and Ca reported in Table A2, as well as the activities of dissolved species. The evolution of calculated and measured fluid compositions are shown in a  $\log(a\text{Mg}^{2+}/(\text{H}^+)^2)$  vs.  $\log(a\text{SiO}_2)$  diagram (Supplementary Figure). The calculated evolution of the solution is shown colored as a function of time. Both the experimental and calculated values of  $a\text{Mg}^{2+}/a\text{H}^+$  and  $a\text{SiO}_2$  are located close to the serpentine-solution limit during the entire serpentinization process. These results indicate that serpentine is the only silicate that buffers the composition of the aqueous solution throughout the experiment. Considering the data from the experimental and thermodynamic calculations, the serpentinization process can be divided into three main stages.

### 4.1. Early serpentinization (between 0 and 18 days)

According to the liquid composition and the relative amounts of minerals given in the Table A2, the serpentinization reaction between 0 and 18 days can be written as:





The concentration of iron in serpentine was fixed in agreement with XANES results. Diffraction patterns reveal that serpentine crystallizes as the lizardite polymorph.

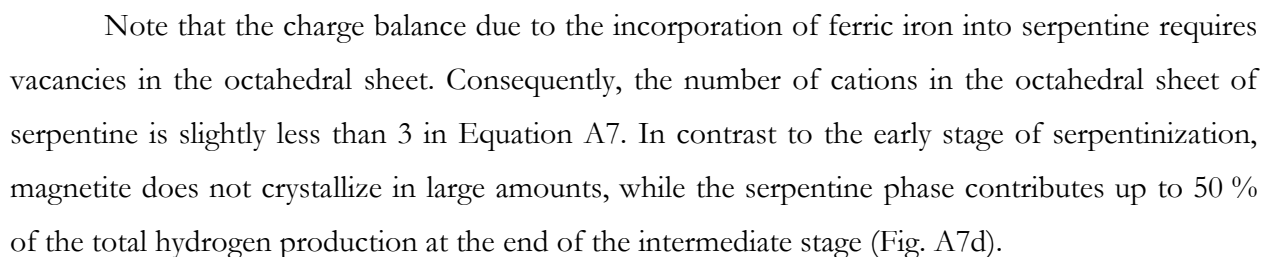
Although chrysotile and lizardite are both stable at the P-T conditions of our experiments, lizardite is generally the first polymorph to form while chrysotile is frequently considered as a secondary phase in natural rocks (O'Hanley and Offer, 1992; Normand et al., 2002). Moreover, at slow-spreading mid-ocean ridges, lizardite is the main product of olivine and pyroxene hydration (Caruso and Chernosky, 1979; Wicks and Plant, 1979).

Time (day)	0	7	18	34	70
$X_{\text{mgt}}$ (mol%)	0.061	0.07	0.98	2.16	4.56
$X_{\text{ol}}$ (mol%)	76.05	69.87	39.46	0.0000	0.0000
$X_{\text{px}}$ (mol%)	23.89	25.95	24.94	17.94	0.00
$X_{\text{serp}}$ (mol%)	0.00	4.03	34.61	79.68	89.49
$[\text{Fe}]_{\text{mgt}}$ (mol%)	0.428	0.428	0.428	0.428	0.428
$[\text{Fe}]_{\text{ol}}$ (mol%)	0.0285	0.0285	0.0285	0.0285	0.0285
$[\text{Fe}]_{\text{px}}$ (mol%)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
$[\text{Fe}]_{\text{serp}}$ (mol%)	No serp.	0.00242	0.00749	0.00822	0.00280
$(\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe})_{\text{bulk}}$	0.01	0.02	0.23	0.48	0.66
$(\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe})_{\text{mgt}}$	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66
$(\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe})_{\text{serp}}$	No serp.	0.00	0.00	0.23	0.67
$(\text{Fe(IV)}/\sum\text{Fe})_{\text{bulk}}$	0.00	0.00	0.05	0.08	0.31
$(\text{Fe(IV)}/\sum\text{Fe})_{\text{mgt}}$	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
$(\text{Fe(IV)}/\sum\text{Fe})_{\text{serp}}$	No serp.	0.00	0.00	0.00	0.12
H2-experiment (mol)	0.0000	0.0004	0.0019	0.0071	0.0138
H2-theory (mol)	0.0000	ND	0.0063	0.0115	0.0131

Table A2: Evolution of the parameters shown in Fig. A7 and A8, as a function of the alteration time (see text for further information).

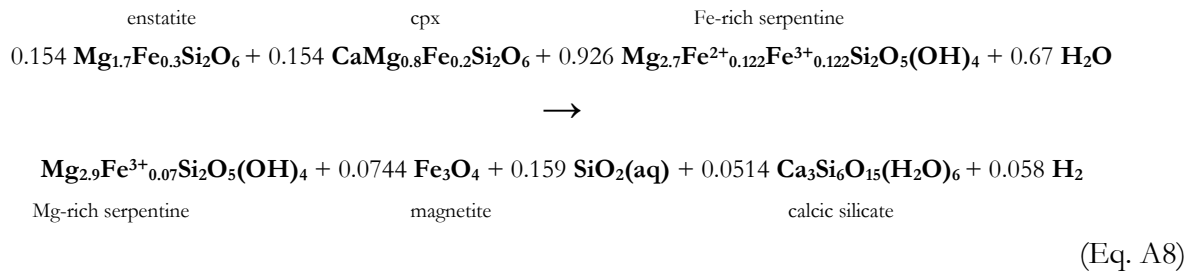
During this step, the production of hydrogen indicates that oxidation of ferrous iron begins during the very first days of the experiment. At the end of this early stage, the integrated amount of hydrogen reaches 1.5 mmol, produced by the oxidation of 23 % of the total iron. The concentration of  $\text{Fe}^{3+}$  in serpentine remains close to zero, which indicates that the early production of  $\text{H}_2$  is exclusively associated with the crystallization of magnetite. As it was the case in the experiments conducted by Seyfried et al. (2007), magnetite was not detected by XRD. However, the presence of magnetite in the run products of the short-duration experiments is confirmed by the XANES measurements. In the same time, the release of  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{SiO}_2$  into the fluid phase is consistent with

As the concentration of calcium in the liquid phases does not significantly evolve during this step, clinopyroxene does not appear in the corresponding reaction (Eq. A7). This result is supported by thermodynamical modeling (see Cpx curve in Supplementary Figure). Therefore, the decrease of the pyroxene amount (Fig. A7a) must be assigned entirely to the breakdown of orthopyroxene. The mass of serpentine increases from 43 to 77 wt%, together with the complete dissolution of olivine. In parallel, the production of hydrogen, which is associated with the incorporation of  $\text{Fe}^{3+}$  in serpentine, increases. Our data show that  $\# \text{Fe}^{3+}$  in serpentine increases from 0 to 0.37 between 18 and 34 days, (Fig. A7c). These are averaged values that integrate the previously crystallized serpentine, so that the serpentine formed at 24 days has most likely a  $\# \text{Fe}^{3+} > 0.37$ . The best reaction accounting for the 18- to 34-day experimental results is obtained with a  $\# \text{Fe}^{3+}$  of 0.5. As is the case for  $\# \text{Fe}^{3+}$ , this value is not an integrated value from 0 and 34 days, and is thus different from those calculated by XANES (Table A3. Based on the measured proportions of mineral phases between 18 and 34 days (Table A3), the following reaction is inferred:



#### 4.3. Final serpentinization stage (between 34 and 70 days)

After 70 days of alteration, the integrated hydrogen production reaches 14 mmol. During this stage, the crystallization of serpentine is exclusively due to the dissolution of pyroxene. Considering the mineral amount and the fluid composition after 70 days of serpentinization process, the best stoichiometry matches the dissolution of up to 50% of any remaining clinopyroxene. However, the concentration of calcium in the solid fraction (3 wt%) is identical in the initial peridotite and in the most altered sample. This result suggests the crystallization of a very small amount of calcic phyllosilicate like that okenite that is sometimes observed in this kind of environment (Spiridonov et al., 2009). This calcic phase is probably free of iron, which explains why it was not detected by the XANES measurements. Moreover, the chemical balance (Eq. A8) requires a concentration of only 2.7 mol% of this hypothetical mineral, which is clearly below the detection limit of our XRD measurements. In order to reach the amount of magnetite observed in our experiments, and considering the observed decrease of  $\#Fe^{3+}$  in the newly-formed serpentine, the previously-formed serpentine (0-18 days) must be considered the reactive species, and the following reaction is inferred :



The optimized serpentine composition is reached for a  $\#Fe^{3+}$  of 1. This is in agreement with the results presented in Figure A7c, which shows a significant increase of tetrahedral iron in serpentine at the end of the experiment. This process is likely driven by the saturation of ferric iron in the octahedral sheet of the serpentine. In the mineral assemblage recovered after 70 days of alteration, up to  $\sim 27\%$  of total  $Fe^{3+}$  is in the tetrahedral position. This result is consistent with the highest concentration of tetrahedral iron measured by Klein et al. (2009) on natural mesh rims (25-27 %). Other studies performed on natural rocks have revealed the presence of trivalent iron in the tetrahedral sheets of serpentine (Whittaker and Wicks, 1970; Blaauw et al., 1979; Rozenson et al., 1979; Gonzalez-Mancera et al., 2003; Andréani et al., 2008). However, our results provide for the first time details about the incorporation of  $Fe^{3+}$  in serpentine as a function of the degree of alteration of the rock.

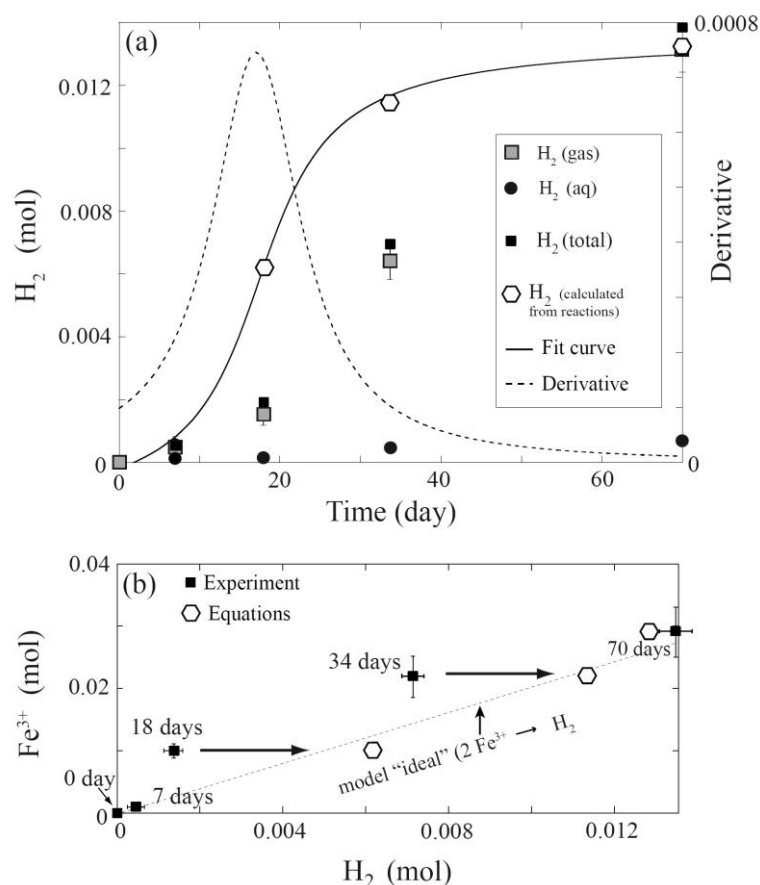


Figure A8: (a) Hydrogen production as a function of the alteration degree. Black squares correspond to the experimental hydrogen ( $H_2(\text{gas}) + H_2(\text{aq})$ ). White diamonds correspond to the hydrogen calculated by chemical balancing (see Eq. A6, A7 and A8; fit is displayed as solid line). The maximum of the hydrogen production is highlighted, at 18 days, by the derivative of the fit (dotted line). (b) Correlation diagram between  $Fe^{3+}$  and  $H_2$  amounts (in mol). Hydrogen amounts obtained from chemical balancing show a linear correlation (solid line), while experimental hydrogen presents deficits at 34 and 70 days (see explanations in text).

To further illustrate the relation between the oxidation of iron and the production of hydrogen, Figure A8b shows the total amount of  $Fe^{3+}$  in the recovered mineralogical assemblages as a function of the amount of hydrogen produced. The experimental data (black squares) are compared to an “ideal” model of hydrogen formation (dotted line) in which two moles of produced  $Fe^{3+}$  correspond to one mole of  $H_2$ . The ideal model corresponds to the hydrogen concentrations obtained from the chemical balance of equations A6, A7 and A8 (data in Table A3), which are shown by the white diamonds in the same diagram. Figure A8b shows that the measured concentrations of hydrogen overlap the ideal model at 7 and 70 days. In contrast, a significant deviation is observed at 18 and 34 days, where the measured  $H_2$  content is lower than expected. This deviation is due to a leak of hydrogen or to a diffusion process in the walls of the autoclave

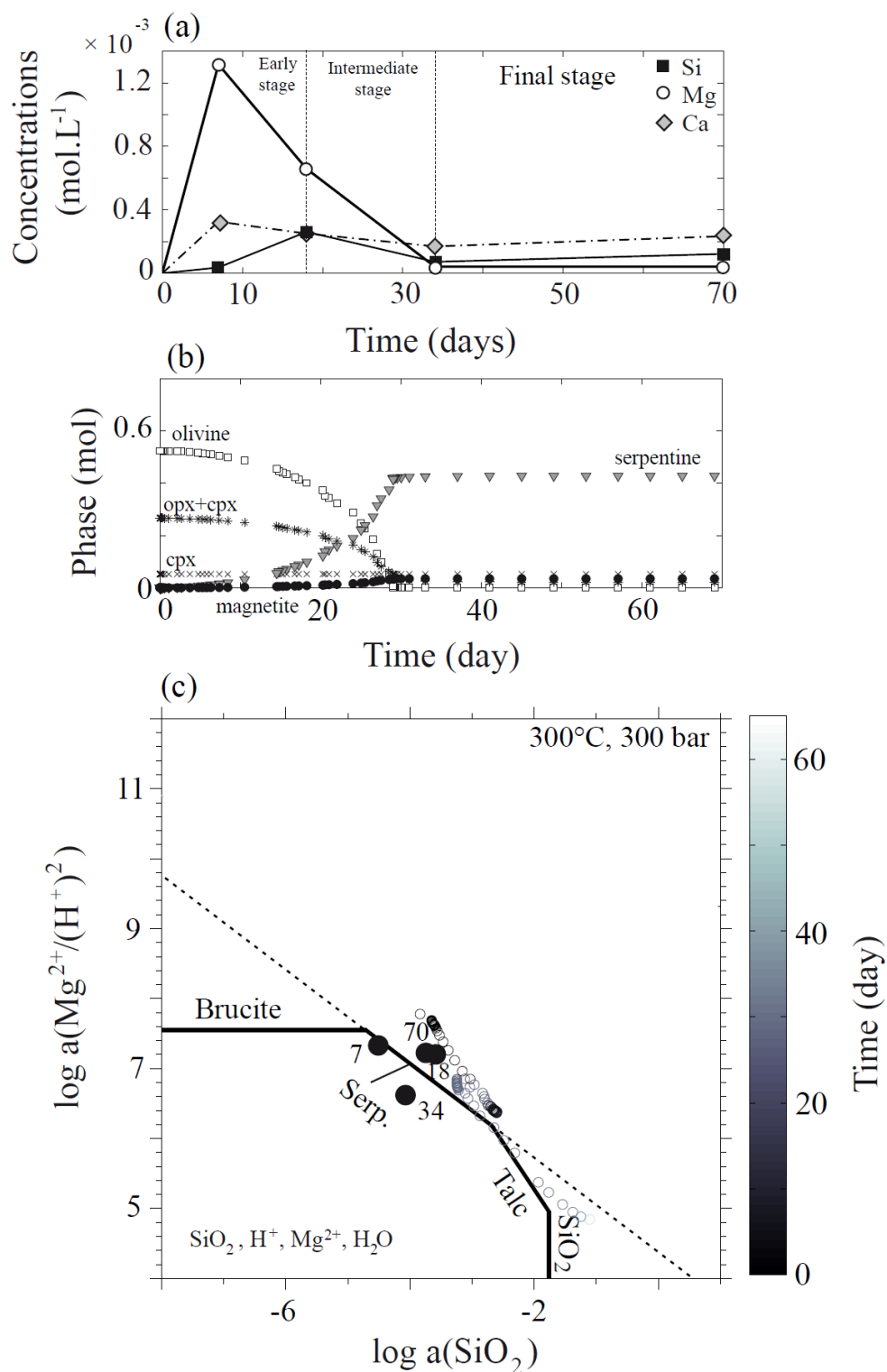
(Kishimoto et al., 1984; Kishimoto et al., 1985). The absence of pressure drop during the experiments is attributed to the low weight of hydrogen and the very low concentrations of hydrogen produced in the Ar gas injected at 300 bar.

The quantities of  $H_2$  obtained from the chemical balance based on the mineralogical characterization are reported in Figure A8a (white diamonds). These data can be correctly fitted using an arctangent function (solid line), and the derivative of the fit curve is shown as a dotted line. The derivative curve clearly highlights a maximum (inflection point of the arctangent) that corresponds to the maximum production rate of hydrogen, which in our experiment, was observed after about 17 days of alteration, at the end of the “early” alteration stage. When considering the full-width at half-maximum of the peak, the  $H_2$  production appears efficient from the day 10 to the day 25, i.e., from the middle of the “early” stage to the middle of the “intermediate” stage.

## 5. Conclusions

Our study emphasizes the role of magnetite in the early stage of hydrogen production and serpentinization. The incorporation of ferric iron into serpentine contributes up to 30 % of the total hydrogen production, while the other 70 % is associated with the crystallization of magnetite. The experimental data are in fair agreement with the results of thermodynamic-kinetic calculations. Both magnetite and serpentine contain ferric iron and are thus major actors of the production of  $H_2$  during serpentinization in natural environments. The balancing of chemical reactions based on the mineral characterization confirms that the production of hydrogen is linearly correlated to the amount of ferric iron. Direct measurements by gas chromatography underestimate the amount of produced hydrogen and lead to erroneous estimates of the optimum gas production as a function of the degree of serpentinisation. In contrast, our results demonstrate that an accurate mineralogical characterization allows the ex-situ quantification of the  $H_2$  degassing for a given volume of altered rock. Since the experimental procedure presented in this study aims at characterizing the whole rock mineralogy, and since no mineral selection is needed, this method can potentially be easily transposed to natural rocks in order to evaluate the “hydrogen-potential” of different hydrothermal sites. Obviously, the experiment presented in this study, conducted at 300°C/300 bar, is not representative of all types of hydrothermal systems which display strong variations in terms of temperature and fluid chemistry. To further our understanding of natural ultramafic hydrothermal systems, new experimental studies will be conducted, involving, among others, 1) various pressure and temperature conditions and w/r ratios, 2) comparisons between the alteration of powders and the alteration of centrimetric rock fragments.

Supplementary materials related to this article can be found on the two next pages.



Supplementary Figure: (a) Concentrations of dissolved species in aqueous fluid coexisting with altered peridotite for different alteration time. (b) Thermodynamic modeling of the evolution of mineral phases as a function of time. (c) Activity diagram in the MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O system showing the evolution of the fluid composition during the serpentinization process. Colored circles correspond to fluid compositions extracted by thermodynamic modeling.

Element (mass fraction)	Olivine	Opx	Cpx	Bulk
CaO	0.0066	0.0269	0.1817	0.0203
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0135	0.0355	0.0362	0.0218
MgO	0.4731	0.3388	0.1896	0.4242
FeO	0.0843	0.0788	0.0668	0.0832
SiO <sub>2</sub>	0.4128	0.5113	0.5235	0.4449
Total	0.9903	0.9914	0.9978	0.9944

*Supplementary Table: Composition, in mass fraction, of the lherzolite minerals, determined by ICP-AES.*

Cette expérience montre donc que la production d'hydrogène est directement corrélée à la quantité de fer oxydé et qu'aucun autre élément ne semble entrer en ligne de compte. En fonction du degré d'altération, nous montrons que le Fe<sup>3+</sup> incorpore soit la magnétite, soit la serpentine. Nous concluons que l'incorporation du Fe<sup>3+</sup> dans la magnétite participe majoritairement à cette production en début et fin du processus de serpentinisation alors que la serpentine semble jouer un rôle plus important dans les stades intermédiaires d'altération.



## 2) EXPÉRIENCE 2 : PRODUCTION D'H<sub>2</sub> *IN-SITU* SOUS ATMOSPHÈRE CO<sub>2</sub>

---

### 2.1) Introduction

L'expérience 1 décrite précédemment a été menée sous une atmosphère neutre (argon) afin de limiter les interactions entre le gaz et le fluide. Cependant, dans le milieu naturel, les processus magmatiques génèrent de grandes quantités de gaz carbonique au niveau des volcans actifs. Aussi, les fluides collectés sur les champs hydrothermaux montrent généralement des concentrations élevées en carbone dissout, ou sous forme de gaz. Le carbone joue un rôle important dans ce type de contexte puisque sa catalyse avec une molécule d'hydrogène, par réaction « Fischer-Tropsch », conduit à la formation de grandes quantités de CH<sub>4</sub>, voire d'hydrocarbures plus complexes (Kelley et Früh-Green, 1999 ; Holm et Charlou, 2001 ; Charlou et al., 2002 ; Sherwood et al., 2002 ; Foustoukos et Seyfried, 2004 ; McCollom et Seewald, 2006). Ainsi, de nombreuses études ont été menées ces dernières années sur la formation de molécules prébiotiques et la possible apparition de la vie dans ce type de contexte géologique (Russell et al., 1989 ; Früh-Green et al., 2004 ; Martin et Russell, 2007 ; Russell et al., 2010).

Il se trouve justement que de fortes teneurs en CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, et autres hydrocarbures ont été détectés sur les fumeurs des sites ultrabasiques Rainbow, Logatchev, ou encore Lost City (Kelley et al., 2001 ; Charlou et al., 2002 ; Douville et al., 2002). A titre d'exemple, les concentrations en CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> atteignent respectivement 2,5 et 16 mMol.L<sup>-1</sup> sur le site hydrothermal Rainbow. L'apport de carbone dans le fluide acidifie la solution et rend la solution plus réductrice. Cet atome se complexe également facilement avec certains cations divalents (Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>), abondants dans ce type de contexte, pour former des carbonates. Les fumeurs de basses températures présents sur le site de Lost City en sont des témoins notables puisqu'ils se composent principalement d'aragonite, de calcite, et de brucite (Kelley et al., 2001 ; Proskurowski et al., 2006, 2008). Ces formations représentent donc un formidable moyen de séquestration du CO<sub>2</sub>.

La minéralogie associée au processus de serpentinitisation en conditions très réductrices et à hautes températures n'avait jamais été clairement caractérisé de manière expérimentale avant l'étude de Dufaud et al. (2009). Ces auteurs ont en effet réalisé une étude de carbonatation en conditions supercritiques (400°C et 500°C), sur une péridotite très grossièrement broyée. Les produits expérimentaux ont principalement été caractérisés par microscopie électronique à balayage.

Cependant, leur expérience n'apporte pas d'informations comparatives entre la production de  $H_2$ , de  $CH_4$ , et l'état d'oxydation du fer dans les produits altérés.

Dès 2008, nous avons expérimentalement altéré une lherzolite à 300°C/300 bar sous atmosphère  $CO_2$  dans le but de mieux contraindre le rôle et la distribution du carbone dans les gaz et les produits minéralogiques au cours du processus de serpentinisation. Pour cela, nous avons utilisé le même protocole expérimental que celui décrit dans l'expérience 1 où 120 g de lherzolite ont été placés en présence de 180 mL d'eau déminéralisée (résistivité de 18 M $\Omega$ ) dans un autoclave de 250 mL (voir article 1 pour plus de détails). La mise en pression a été effectuée par injection de  $CO_2$  à 300 bar. Après 61 jours d'expérience, les gaz ont été prélevés et analysés *in-situ* par GC. Afin de compléter l'étude réalisée par Dufaud et al. (2009), les produits minéralogiques ont été caractérisés par DRX, MEB et spectroscopie XANES au seuil K du fer pour contraindre la spéciation du fer.

## 2.2) Résultats

### 2.2.1) Phase fluide

La pression a été soigneusement contrôlée durant cette expérience. De fait, le dioxyde de carbone n'étant pas un gaz neutre, nous nous attendions à une rapide interaction entre celui-ci et le fluide. Et justement, nous avons constaté une chute brutale de la pression dès les premières heures d'expérience, puisque celle-ci est passée de 300 à 281 bar en moins de 24h. Comme aucune fuite n'a été détectée, nous avons vérifié que la dissolution du  $CO_2$  était bien à l'origine du phénomène. Pour cela, la surface de saturation du  $CO_2$  (en mol.L<sup>-1</sup> dans le liquide) a été calculée en fonction de la pression et de la température (Figure 26). Nous avons utilisé la loi de Henry à l'aide des constantes de Henry fournies par Lide et Frederikse (1995) dans le cas du dioxyde de carbone.

$$p_i = x_i \cdot K_i \quad (\text{Eq. 28})$$

d'où il vient,

$$x_i = \frac{p_i}{K_i} \quad \text{avec} \quad K_i(T) = k(T_\theta) \cdot e^{\left(-C \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_\theta} \right) \right)} \quad (\text{Eq. 29 et 30})$$

où  $p_i$  est la pression partielle de gaz en bar,  $x_i$  est la fraction molaire de gaz en  $\text{mol.L}^{-1}$ ,  $K_i$  est la *constante de Henry* qui est fonction de la température ( $T$ ) du système,  $k(T_\theta)$  correspond à la *constante de Henry* pour une température de référence  $T_\theta$  (298 K),  $C$  est une constante fonction de l'enthalpie de solution et est exprimée en Kelvin.

Le calcul montre que le  $\text{CO}_2$  dissout à saturation dans nos conditions expérimentales devrait être égal à 0,038 mol. En utilisant la loi des gaz parfaits ( $PV = nRT$ ), nous montrons que la chute de pression associée au passage de cette quantité de  $\text{CO}_2$  de l'état gazeux à l'état dissout revient à baisser la pression de 25 bar dans l'autoclave. Aussi, la chute de pression observée est donc clairement imputable à une rapide dissolution de ce gaz dans la phase liquide dès les premières heures d'expérience. Enfin, le reste de l'expérience est caractérisé par une chute plus douce de la pression qui se stabilise autour de 210 bar.

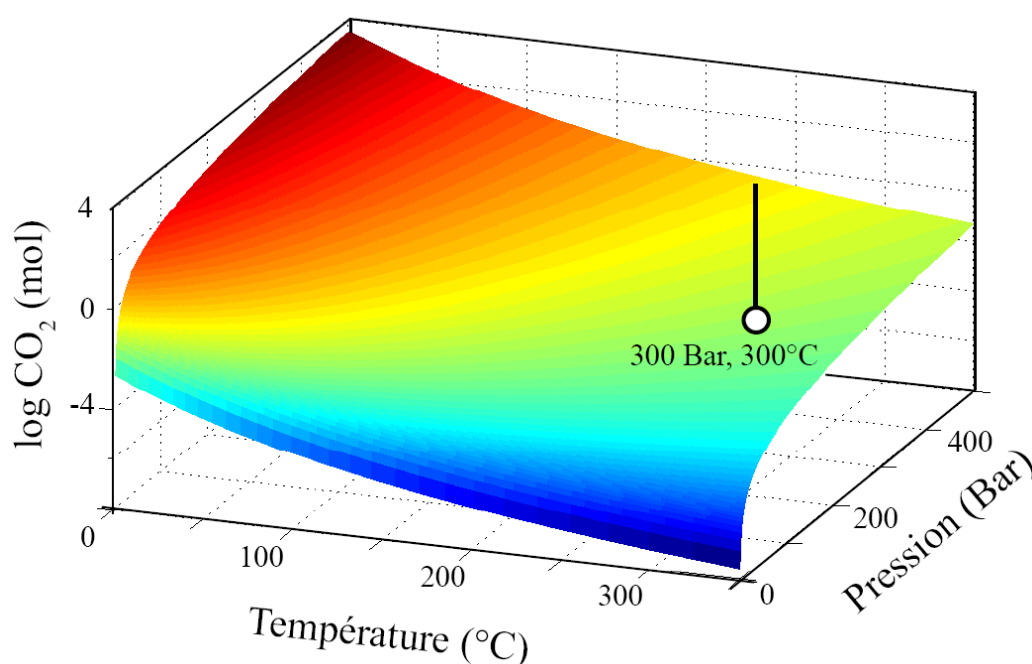


Figure 26 : Surface de saturation du  $\text{CO}_2$  dans de l'eau, calculée avec la loi de Henry, pour différentes pressions et températures.

Après 61 jours d'expérience, la composition des gaz prélevés est marquée par la présence de  $\text{CO}_2$ , d'hydrogène, et de méthane en très faible quantité. La quantité d'hydrogène mesurée par chromatographie gazeuse est proche des  $5,05 \times 10^{-3}$  mol (soit  $0,039 \text{ mol.L}^{-1}$ ), ce qui est beaucoup plus faible que les valeurs mesurées sous ciel argon pour une période d'altération équivalente (0,013 mol).

Par conséquent, les réactions de type Fischer-Tropsch n'ont pas été suffisamment importantes pour produire du méthane en grande quantité. En effet, si ce dernier est détecté, la faible aire de son pic n'a pas permis d'en quantifier la concentration ( $<1 \text{ mmol.L}^{-1}$ ).

### 2.2.2) Phase solide

Les produits minéralogiques, de couleur rouge/orangé, ont été caractérisés par DRX, MEB (voir Figure 27), et spectroscopie d'absorption X au seuil K du fer.



*Figure 27 : Poudre orangée récoltée à l'issue de l'expérience 3.*

Le diffractogramme de rayons X (Fig. 28) montre que la réaction hydrothermale est pratiquement allée à son terme puisque les produits de départ (i.e., olivines et pyroxènes) ont quasiment disparu. Mis à part quelques reliquats d'olivine, les produits finaux s'avèrent être essentiellement constitués de carbonates magnésiens (magnésite), et dans une moindre mesure, de chrysotile. Compte tenu de la rapide baisse en pression observée dans les premières heures de manipulation, les carbonates ont certainement cristallisé très rapidement en début d'expérience.

Malgré la couleur orange de l'échantillon, aucun oxyde de fer n'a été clairement détecté. Nous supposons donc que le fer a massivement incorporé la magnésite (formule :  $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$ ). Si ce

minéral est rare dans des conditions d'hydrothermalisme de dorsale, la magnésite est fréquemment associée à des recristallisations secondaires, dû à des processus hydrothermaux de moyenne température, dans les serpentinites de zones de subduction (Abu-Jaber and Kimberley, 1992 ; Treiman et al., 2002 ; Ulrich et al., 2010). Elle a également été mesurée récemment par spectroscopie infrarouge à la surface de Mars (Ehlmann et al., 2010), et dans des météorites d'origine martienne et hydrothermalisées (par exemple ALH84001, Treiman et al., 2002). La principale raison de son absence sur les principaux sites hydrothermaux établis en contexte ultrabasique semble être due aux faibles concentrations en magnésium dans les fluides des fumeurs.

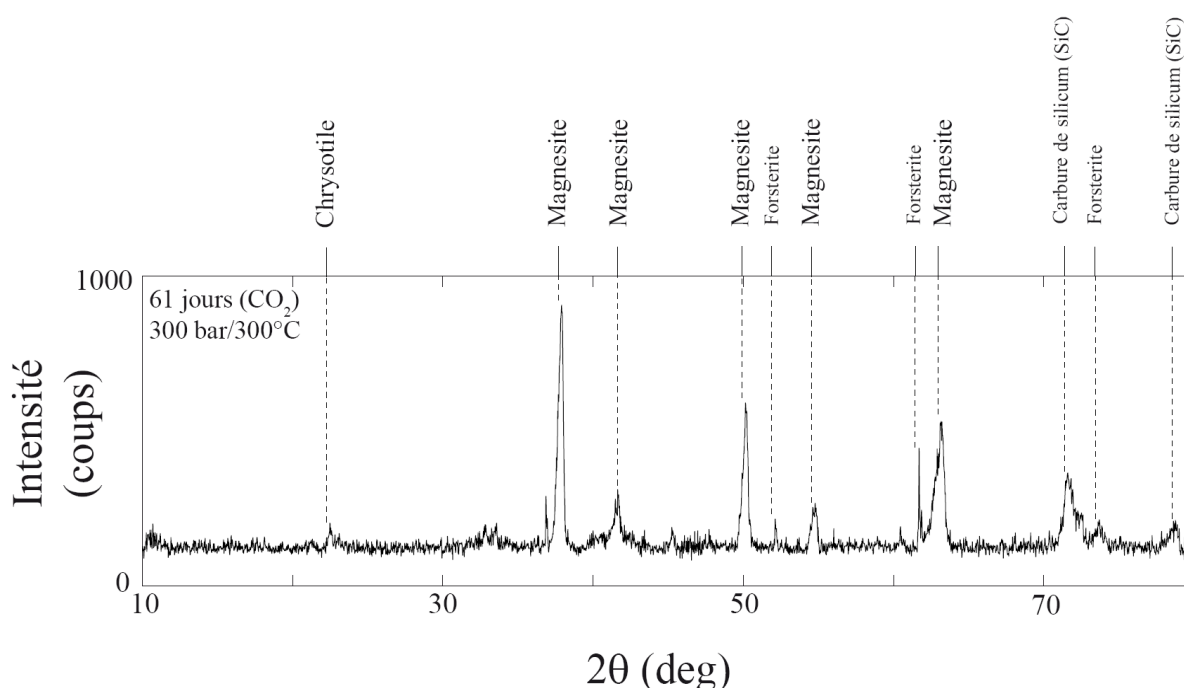


Figure 28 : Diffractogramme du produit d'altération de l'expérience réalisée sous ciel CO<sub>2</sub> à 300 bar, 300°C.

Au vu des conditions réductrices présentes dans la solution, on peut s'attendre à la cristallisation d'une phase carbonée et réductrice. Il se trouve justement que deux pics majeurs ont été référencés selon la base de données du logiciel comme étant du carbure de silicium (SiC). Dans la nature, ce minéral n'a été retrouvé que dans des conditions de relatives hautes pressions et hautes températures. Aussi, sur Terre, le SiC n'a été découvert que sur la météorite Canyon Diablo (Moissan, 1904) et dans certaines Kimberlites (Leung, 1990). La position des pics de diffraction a d'abord été vérifiée, puis confirmée si l'on considère les clichés de diffraction réalisés sur le SiC dans l'étude de Xingzhong et al., (2010). En outre, une récente étude expérimentale menée par Kakiuchi et al. (2008) a montré la possibilité de cristalliser du SiC à basse température (130°C) et à pression ambiante. Si Dufaud et al. (2009) ont caractérisé d'autres minéraux réducteurs dans leur expérience, notamment des zones enrichies en graphite pur, le carbure de silicium n'a pas été encore découvert

sur les sites hydrothermaux naturels. Son absence est certainement explicable par les faibles concentrations naturelles en  $\text{CO}_2$  dissout en comparaison de celles obtenues dans notre expérience ( $\text{CO}_2$  à saturation).

Cet échantillon a également été mesuré par spectroscopie d'absorption X au seuil K du fer, à l'ESRF (Fig. 29).

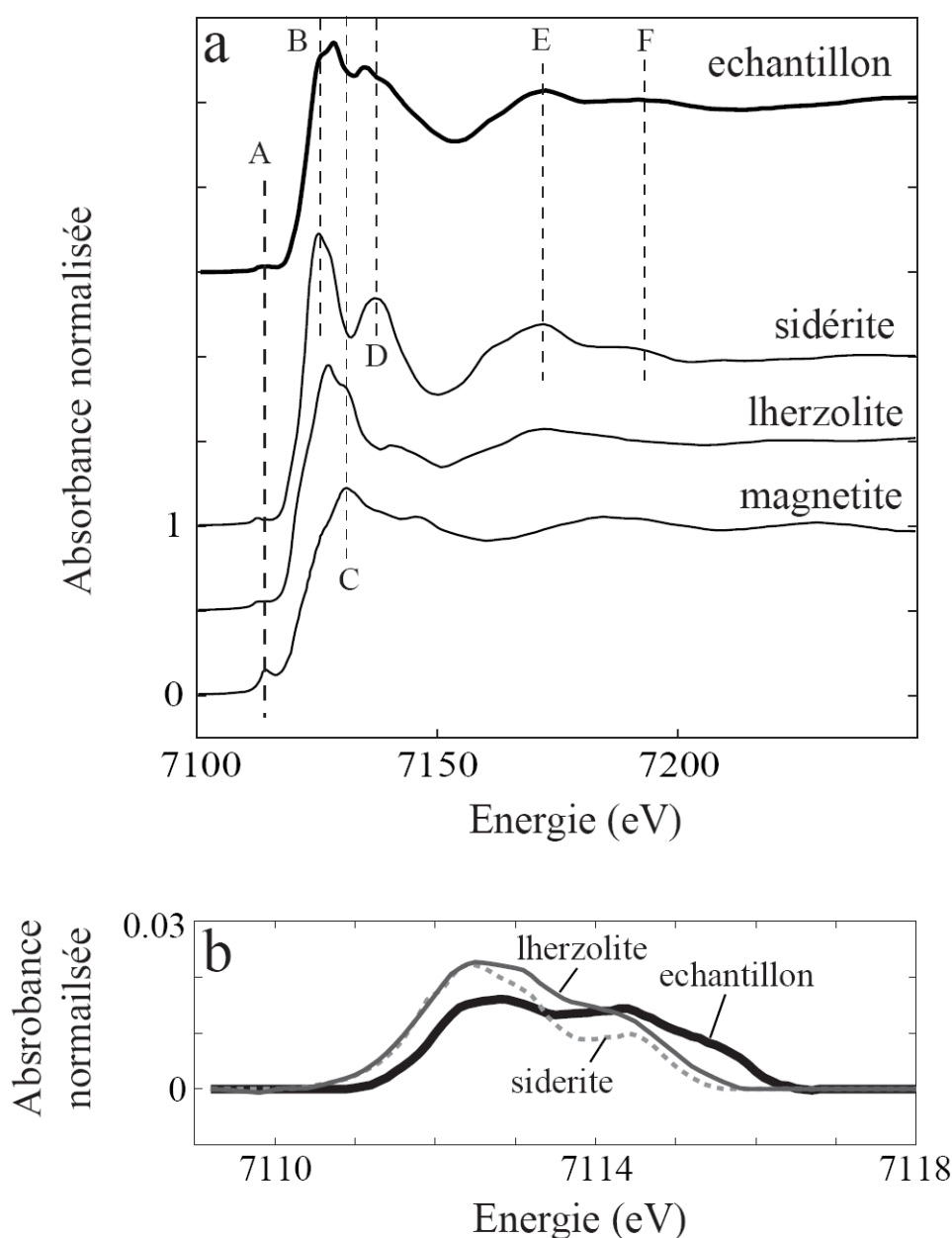


Figure 29 : (a) Spectres XANES normalisés et mesurés au seuil K du fer sur les produits d'altération de l'expérience n°2 (en gras). Les spectres de la lherzolite de départ, de la sidérite, et de la magnétite ont été représentés à titre de comparaison. (b) Figure représentant les pré-pics normalisés sur l'échantillon, la sidérite, et la lherzolite.

Le spectre acquis sur l'échantillon a été comparé à la lherzolite de départ, à la sidérite, et à la magnétite. Nous avons utilisé la sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ) car sa structure est certainement très proche de la magnésite ferrière de formule  $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$ . Les pré-pics (A) ont été représentés dans la Fig. 29b. Celui de l'échantillon a une aire faible (fer en octaèdre) et semble légèrement décalé vers les hautes énergies par rapport à la lherzolite de départ, indiquant une oxydation sensible. La quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  reste malgré tout difficilement quantifiable car, au contraire de la première expérience, le fer intègre cette fois essentiellement une phase carbonatée : la magnésite. Le système minéralogique n'est donc pas constitué de silicate et ne nous permet pas d'utiliser la courbe de calibration définie dans l'expérience 1. Parallèlement, le spectre XANES de l'échantillon semble constitué d'un mélange entre la sidérite (magnésite ferreuse ici) et la magnétite. Les fortes similitudes avec le spectre de la sidérite s'expriment notamment par la présence d'un doublet caractéristique au niveau de la raie blanche (B, D). Des caractères communs sont également visibles à plus haute énergie autour de la première oscillation EXAFS (E, F). D'autre part, le doublet observé sur la raie blanche est moins prononcé dans l'échantillon grâce à une probable contribution de la magnétite (C) entre les deux pics B et D. Enfin, et comme on pouvait s'y attendre au vu du spectre de diffraction, la contribution de la lherzolite reste marginale en accord avec une altération quasi-complète du produit de départ.

Ces résultats sont importants puisqu'ils permettent de mettre en évidence la présence de magnétite que l'on ne voit pas sur le diffractogramme de rayons X. En considérant le seuil de détection de la DRX autour de 5 wt%, on peut considérer que l'on a moins de 5 wt% de magnétite dans le produit altéré. Le fer ferrique incorporé dans cette phase suffit cependant pour observer un léger décalage du pré-pic vers les hautes énergies par rapport à la lherzolite.

## 2.3) Conclusions

Au vu de l'altération complète de la lherzolite de départ, cette expérience confirme le fort pouvoir de séquestration du  $\text{CO}_2$  des roches ultrabasiques. Cependant, la comparaison entre le milieu naturel et notre expérience reste limitée. En effet, nos produits altérés sont essentiellement composés de magnésite ferrière, minéral rare sur les sites hydrothermaux en contexte de dorsale océanique. Cela est due au fait que le  $\text{CO}_2$  est uniquement présent sur le trajet rétrograde du fluide dans le complexe hydrothermal. Or les fluides empruntent des conduits déjà serpentinisés et sont donc à l'équilibre thermodynamique avec l'encaissant. Cela limite ainsi la mise en solution du  $\text{Mg}^{2+}$ , et les carbonates qui se forment au niveau de certaines cheminées hydrothermales ne seront que faiblement magnésiens. De la même manière, les faibles quantités d'hydrogène et de méthane ne correspondent pas aux hautes concentrations mesurées sur les fumeurs des sites Rainbow et Logatchev. Nous montrons donc que la saturation d'un fluide en  $\text{CO}_2$  n'est pas réaliste et ne permet

pas de correctement initialiser les réactions de type Fisher-Tropsch. En effet, dès les premières heures d'expérience, les carbonates vont séquestrer la majeure partie des cations divalents disponibles, dont le  $\text{Fe}^{2+}$ . La majeure partie du fer n'est donc plus disponible pour être oxydée, ce qui empêche la production d'hydrogène nécessaire au développement de réactions de type Fisher-Tropsch. Enfin, et d'après l'étude de Foustoukos et Seyfried (2004), ces réactions sont très largement favorisées par les fortes concentrations en chrome dans l'assemblage minéralogique. Si la lherzolite utilisée dans nos expériences contient 5 vol% de spinelles, ces derniers sont relativement pauvres en Cr (16 wt%) comparé à une chromite (47 wt%). Par conséquent, le peu de chrome dans le système n'a pas permis de catalyser correctement ces réactions. Les productions d'hydrocarbures observées sur les fumeurs sont donc probablement associées à des apports de  $\text{CO}_2$  plus faibles, à des teneurs en chrome plus élevées, et sont également dues à des pH particulièrement bas qui interdisent la formation de carbonates.

Cette expérience montre donc que l'ajout d'une forte quantité de carbone dans le système chimique change profondément le processus d'altération d'une roche ultrabasique. Alors que la formation de serpentine reste limitée, l'importante cristallisation de carbonates ferromagnésiens entraîne la séquestration d'une majeure partie du fer sous  $\text{Fe}^{2+}$ . La production d'hydrogène résultante est donc faible et ne permet pas de véritablement initialiser les réactions de type Fischer-Tropsch.



### 3) EXPÉRIENCE 3 : CINÉTIQUE DE SERPENTINISATION

---

*Résumé étendu de l'article (soumis dans « Earth and Planetary Science Letters »)* : Les deux premières expériences ont été menées à 300°C et ne sont donc représentatives, en termes de température, que de la portion de boucle hydrothermale où le fluide est à 300°C. Si quelques auteurs ont calculé les assemblages minéralogiques à l'équilibre issus des réactions de serpentinisation (Sleep et al., 2004 ; Allen et Seyfried 2003, 2004 ; Klein et al., 2009 ; McCollom et al., 2009) à l'aide de modèles thermodynamiques, aucune étude expérimentale n'a été menée afin de contraindre à la fois: 1) la cinétique de serpentinisation, 2) l'assemblage minéralogique à l'équilibre, 3) l'évolution de l'état d'oxydation du fer dans les produits d'altération, et 4) la production d'hydrogène, le long d'un réseau hydrothermal.

Pour cela, nous avons réalisé une expérience d'altération hydrothermale à grande échelle pour différents temps d'altération et différentes températures, en suivant un protocole unique. Une nouvelle fois, le produit de départ est une lherzolite naturelle et finement broyée. Celle-ci a été altérée à 50, 150, 250, 350 et 450°C, pour des temps d'altération allant de 1 à 190 jours. Pour des raisons techniques et des contraintes de temps évidentes, l'altération n'a donc pas pu être effectuée dans un autoclave à gros volume. Nous avons donc réalisé cette expérience dans des capsules en or de 3 cm de longueur placées à l'intérieur de plusieurs autoclaves à joint froid.

A l'issue du temps d'altération, la faible quantité de fluide ne nous a pas permis d'analyser les solutions. En revanche, nous avons caractérisé les produits solides en utilisant la même méthodologie que celle utilisée dans l'expérience 1.

Les produits minéralogiques ont ainsi été analysés par spectrométrie Raman et spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du fer. En accord avec les études thermodynamiques menées par McCollom et al. (2009) et Klein et al. (2009), les résultats montrent que pour un même temps d'expérience, le degré d'altération et la quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  varient fortement avec la température. Le degré d'altération a justement été quantifié, pour chaque température, par un ajustement systématique des points correspondant à la serpentine. Ces ajustements nous ont permis de définir une loi cinétique de premier ordre, dont l'équation suit une loi classique d'Arrhénius :

$$C(t) = \exp \left( - A \cdot \exp \left( \frac{-E_a}{RT} \right) \cdot t \right) \quad (\text{Eq. 31})$$

où  $C(t)$  est la concentration de serpentine en fonction du temps (en wt%),  $A$  est le *facteur pré-exponentiel* (en  $\text{jour}^{-1}$ ),  $E_a$  est l'énergie d'activation,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  est la température, et  $t$  est le temps. Il apparait ainsi que la vitesse de serpentinisation est la plus rapide entre 250 et 350°C puisque le matériel est entièrement altéré en moins 170 jours. En revanche, au dessous de 250°C, le processus d'altération reste fortement limité par une faible cinétique de réaction. Enfin, au dessus de 400°C, c'est la stabilité thermodynamique de l'olivine qui modère cette vitesse d'altération. La formation de  $\text{Fe}^{3+}$ , responsable de la production d'hydrogène, a également été observée en fonction de la température. A basse température (50 et 150°C), la magnétite est le seul minéral riche en  $\text{Fe}^{3+}$  qui cristallise. A plus haute température ( $> 250^\circ\text{C}$ ), la cristallisation de magnétite s'accompagne d'une large incorporation de  $\text{Fe}^{3+}$  dans la structure cristalline de la serpentine ( $\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe} = 0,4$  dans la serpentine).

En conclusion, les plus hauts taux de production d'hydrogène sont observés autour de 350°C plus de la moitié du fer y est oxydé à l'équilibre. La présence de minéraux réducteurs (awaruite, pentlandite) retrouvés dans des serpentinites naturelles laisse supposer que l'hydrogène sous forme gaz est localement capable de s'extraire de la circulation hydrothermale principale, et peut le cas échéant percoler gravitairement (à la verticale) jusque sur le fond océanique via des diffuseurs difficilement repérables. Il reste que le manque d'observations et l'augmentation de la solubilité de l'hydrogène avec la pression suggère que l'essentiel de l'hydrogène produit l'est sous forme dissoute, et suit donc naturellement la solution hydrothermale jusqu'aux événements du champ de fumeurs. On en conclut que l'hydrogène mesuré sur les sites actifs reste, au premier ordre, représentatif de l'activité hydrothermal sur un site donné.



## **Experimental study of the hydrogen production related to serpentinization processes at 300 bar and 50-450°C**

Marcaillou C.<sup>a</sup>, Muñoz M.<sup>a</sup>, Vidal O.<sup>a</sup>, Harfouche M.<sup>b</sup>

<sup>a</sup>LGCA-OSUG, UMR 5025, Université Joseph Fourier, Grenoble, France

<sup>b</sup>Paul Scherrer Institute, Energy Research Development, Laboratory for Energy and Materials  
Cycles, Villigen, Switzerland

Corresponding author:

E-mail address: [marcaillou.clement@gmail.com](mailto:marcaillou.clement@gmail.com)

Present address: Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines, Maison des Géosciences, boîte  
poste 53, 38041 Grenoble Cedex 9.

Phone number: +33 (0)4 76 51 40 60

Fax number: +33 (0)4 76 51 40 58

**Abstract**

In slow-spread mid-ocean ridges, molecular hydrogen is produced by the reduction of water in relation to the oxidation of ferrous iron during the alteration/serpentinization of ultramafic rocks, the so-called “serpentinization process”. The breakdown of primary  $\text{Fe}^{2+}$ -olivines and -pyroxenes leads to the crystallization of both magnetite and  $\text{Fe}^{3+}$ -rich serpentine. In order to assess the kinetics of alteration along a hydrothermal pathway, we conducted several serpentinization experiments, based on powdered-lherzolite as starting material, at 300 bar /50-450°C and for time durations ranging from a few hours to 190 days. The mineral products were analyzed by Raman and X-ray absorption spectroscopy at the iron K-edge. Our results show that the serpentinization process as well as the total amount of ferric iron strongly depend on the temperature conditions. The highest serpentinization rates were observed between 250 and 450°C. Below 250°C, the extent of serpentinization is limited by the sluggish kinetics of the reaction, and above 450°C by the thermodynamic stability of olivine. The  $\text{Fe}^{3+}$  formation, correlated to the hydrogen production, was also observed as a function of temperature. Magnetite is the only  $\text{Fe}^{3+}$ -bearing mineral that crystallizes in the low-temperature experiments (50°C and 150°C), while the crystallization of  $\text{Fe}^{3+}$ -rich serpentine is observed at higher temperatures (> 250°C). The complete balance of  $\text{Fe}^{3+}$  in the mineral assemblages, based on both the magnetite and the  $\text{Fe}^{3+}$ -rich serpentine, reveals that the highest rate of  $\text{H}_2$  production is reached at 350°C. According to a thermal gradient of  $0.32^\circ\text{C.km}^{-1}$ , the serpentinization processes mostly occur between 700 and 1300 m depth. Moreover, considering both the complex geometry and the variable lateral extent of natural hydrothermal fields, this result shows that hydrogen can be produced far from the hydrothermal field axis resulting on possible accumulation on closed pockets and/or diffusive discharge on the seafloor. However, the high solubility of  $\text{H}_2$  at great depth, and the lack of reliable observations of such discharges suggest that the major part of hydrogen is released at the active vent field.

## 1. Introduction

Over the last decade, the production of hydrogen related to the serpentinization of ultramafic rocks in mid-ocean ridges has been investigated in both natural (Kelley et al., 2001; Charlou et al., 2002; Bach et al., 2006; Marques et al., 2006; Klein et al., 2009) and experimental studies (Berndt et al., 1996; Wetzell and Shock, 2000; Allen and Seyfried, 2003; Seyfried et al., 2007). It is well known yet that the hydrothermal alteration of iron-bearing olivine and pyroxene in ultramafic rocks under high P-T conditions leads to the crystallization of magnetite and ferric iron-bearing serpentine (Moody, 1976a; Moody, 1976b; Frost, 1985; Janecky and Seyfried, 1986; Seyfried et al., 2007; Marcaillou et al., 2011). This oxidation of iron is accompanied by the reduction of water into molecular hydrogen. Marcaillou et al. (2011) have conducted an experimental study aimed at quantifying the amount of ferric iron in magnetite and serpentine crystallizing during the hydrothermal alteration of lherzolite at 300°C, 300 bar. They have shown that the magnitude and the rate of hydrogen production can be estimated from the results of combined Raman and Fe K-edge XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) spectroscopic studies of the solid run products. The results showed that: 1) the peak of hydrogen production is reached during the early stage of the alteration process, and 2) up to 50 % of the total  $\text{Fe}^{3+}$  produced during the alteration is incorporated into serpentine. However, the application of these results to natural settings is not straightforward, since the nature of the mineral assemblages that form during the aqueous alteration of ultramafic rocks depends on many parameters, such as the temperature or the water-to-rock ratio (Allen and Seyfried, 2003; Sleep et al., 2004; McCollom et al., 2007, 2009; Klein et al., 2009). Today, only few data are available on the temperature dependency of the serpentinization kinetics. Martin and Fyfe (1970) were the first to define a relation that was recently used to simulate the rate of serpentinization through an ultrabasic rock (Rudge et al., 2010). However, these authors worked on synthetic olivines and pyroxenes separately. Therefore, they did not integrate the coupled effect of these two minerals as it is observed during the alteration of a natural peridotite. Their determination of the serpentine amount is only based on diffraction investigations, and no measurements were carried out in order to constrain the  $\text{Fe}^{3+}$  content and accordingly the hydrogen production.

Consequently, the aim of the present work was to study the role of temperature on 1) the rate and amount of hydrogen production, and 2) the  $\text{Fe}^{3+}$  distribution associated to the process of serpentinization of ultramafic rocks, using a similar experimental approach as used by Marcaillou et al. (2011). The experiments were conducted at different temperatures (50-450°C) and different alteration times (30-190 days) in order to constrain the temperature dependency of the serpentinization kinetics and to improve our knowledge of the alteration processes along a hydrothermal pathway.

## 2. Experimental and analytical protocols

**Synthesis** - The experiments were conducted using fresh peridotite xenoliths sampled from the French Massif-Central (Borée), which are among the most studied xenoliths in the world (e.g., Leggo and Hutchison, 1968; Mercier and Nicolas, 1975; Xu et al., 1998). They are made of 65 % olivine, 30 % pyroxenes and 5 % spinel in volume. Fragments of lherzolite were powdered 3 times in an agate mortar to obtain micrometric particles. The samples, made of 25 mg of peridotite and 25  $\mu$ L of distilled water, were loaded in gold capsules of 3.2 mm diameter and 2 cm length. The experiments were conducted in horizontally oriented cold-seal pressure vessels, in conventional externally heated and horizontally oriented bombs, at 50, 150, 250, 350, 450°C and for 30, 45, 90, 140, 155, and 190 days. These conditions were chosen to cover the range of field temperatures observed in natural systems, from 50°C in the “Lost City” off axis vent field (Kelley et al., 2001) to 370°C in Rainbow (Charlou et al., 2002). The high concentrations of chlorine measured on the Rainbow vents are consistent with a phase separation between brines and vapor during the decompression of a solution from supercritical conditions. Consequently, the temperature of the hydrothermal fluid most likely exceeded 410°C in the hottest parts of the hydrothermal network. Therefore, the 450°C-experiment was performed in order to characterize the serpentinization process and the related hydrogen production at supercritical conditions.

The setting pressure was adjusted to 300 bar at the beginning of the experiments. Pressure was measured with a Bourdon gauge manometer at  $\pm 10$  bar. Temperature was measured with a chromel-alumel thermocouple located at the hot extremity of the autoclave and was controlled by electronic regulators with a precision of  $\pm 6^\circ\text{C}$  (Vidal, 1997). At the end of each run, products were quenched at 25°C for 10 minutes. After the experiments, the solid phases were dried at 50°C for 1 hour in a sterilizer before being compressed into 4 mm diameter pellets for mineralogical characterizations.

**Analysis** - Raman spectra were acquired with an InVia Renishaw Raman spectrometer. A green laser (514 nm) was used with a 30  $\mu\text{m}$  beam size. Spectra were recorded in the range of energy corresponding to the OH-stretching region (3600-3750  $\text{cm}^{-1}$ ) with a counting time of 15 minutes per spectrum. Background subtraction was made thanks to the fit of a 2<sup>nd</sup> degree polynomial curve.

Fe K-edge XANES spectra were collected at the Swiss Light Source (SLS), on the “super bending magnet” (i.e., 2.9 T) beamline, SuperXAS. The storage ring operating conditions were 2.4 GeV electron energy and 400 mA electron current in the “top-up” injection mode. A Si(111) double monochromator was used to provide a flux on the sample of  $10^{12}$  ph/s, with a beam-size of

100 × 100 μm and an energy resolution of 1.4 eV at the Fe K-edge (i.e., 7112 eV). Energy calibration of the monochromator was based on the acquisition of XANES spectra for an iron metal foil in the transmission mode. The incident beam intensity was measured thanks to a “low-noise” ion chamber filled with He-gas. XANES spectra were collected at the Fe K-edge, between 7100 and 7230 eV, in the fluorescence mode using a “Ketek” Silicon-drift detector positioned at 90° to the incident beam. For each XANES spectra, three measurements were made in the step-by-step mode with specific energy step and dwell time for the different regions of the spectra: 0.3 eV and 4 s for the pre-peak region; 0.5 eV and 3 s for the white line region; 2 eV and 2 s for the rest of the spectra. Data normalization (i.e., edge-jump and slope correction) was performed using the appropriate function of the XasMap program (Muñoz et al., 2006; Muñoz et al., 2008).

Methods – The mineral characterization and the determination of iron speciation were made using the method described by Marcaillou et al. (2011), based on combined Raman and XANES spectroscopic measurements. Firstly, the OH-stretching vibration peaks were measured by Raman spectroscopy with the aim to constrain the amount of hydroxylated minerals (i.e., serpentine in our case). Since the XANES spectrum acquired for each experimental run corresponds to a mixture composed of Fe-bearing phases (i.e., olivine, pyroxene, serpentine, and magnetite), the analysis was based on linear combination fits (LCF) using spectra collected for the four pure reference phases (i.e., olivine, pyroxene, magnetite, and serpentine). Since the amount of serpentine is derived from Raman spectroscopy, and the Fe-concentrations are well known for the olivine, pyroxene and magnetite, the LCF results provide the iron concentration for the serpentine, and the phase proportions for the olivine, pyroxene and magnetite.

Finally, the speciation of iron was determined in order to constrain the evolution of the hydrogen production as a function of the P-T conditions involved. To achieve this goal, the pre-peak region of the XANES spectra, for each experimental run, was analyzed using the protocol proposed by Wilke et al. (2001) and successfully applied to the mineralogical system by Marcaillou et al. (2011).



### 3. Results

The spectroscopic results are presented in Figure B1, which shows the normalized Raman spectra (Fig. B1a), the normalized XANES spectra (Fig. B1b) and their background subtracted pre-peaks (Fig. B1c) stacked as a function of the experimental temperature.

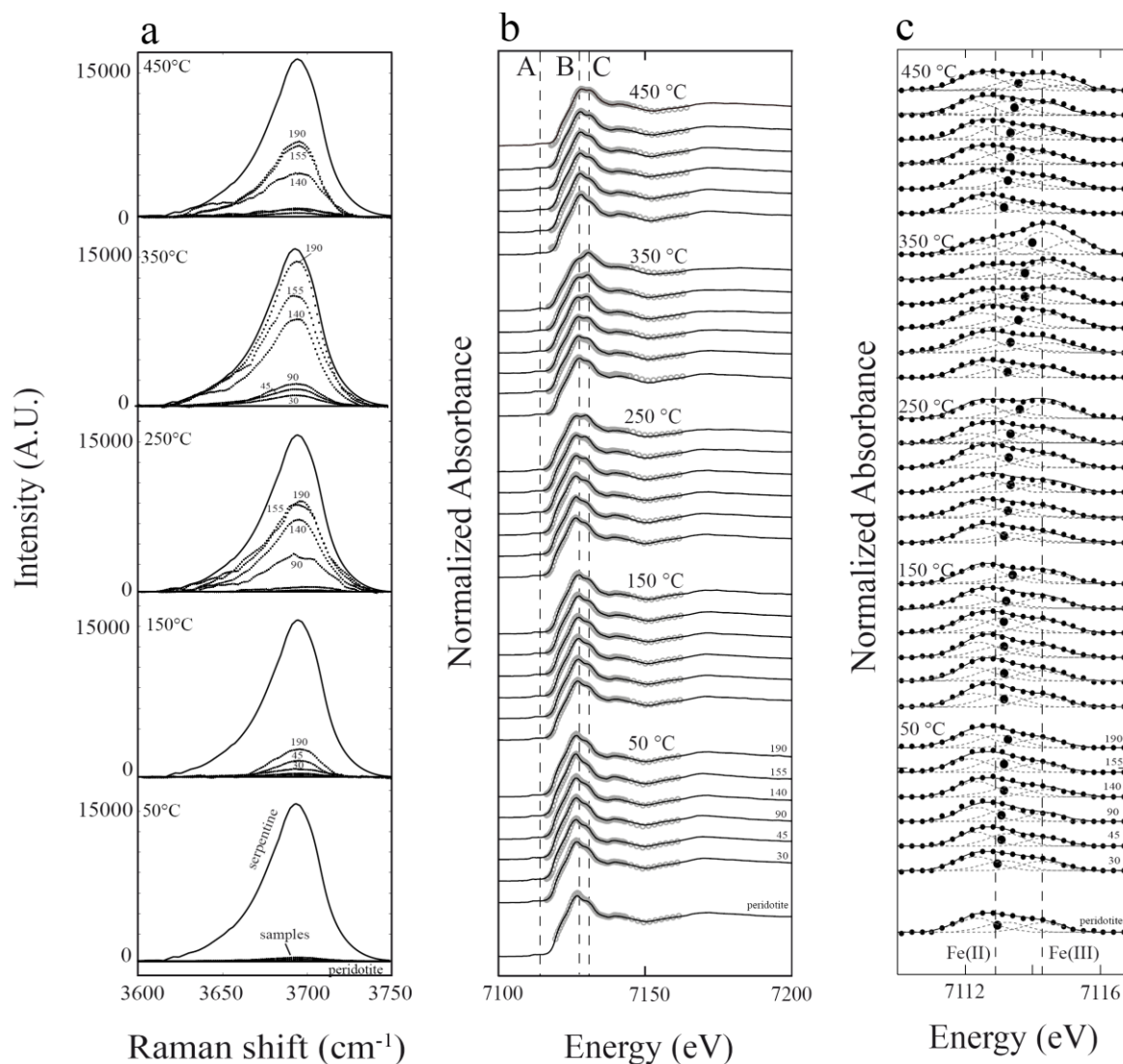


Figure B1: (a) Raman spectra stacked as a function of the temperature set. Samples are represented by dotted lines. Black solid lines correspond to a fresh peridotite (0 wt% of serpentine) and a pure serpentine. (b) Normalized Fe K-edge XANES spectra of the mineralogical assemblages for the different experimental temperatures. Solid lines represent the experimental data and open circles represent their respective fits using linear combination with four standards (olivine, pyroxene, magnetite and serpentine). (c) Normalized Fe-K pre-edge spectra of the experimental powders. Pre-edge fits are represented as black lines. The large black circles represent the centroid of the pre-peaks, positioned both in energy and intensity. Maximum values of centroid energies, that corresponds to the ferrous and ferric end-members, are indicated by two vertical lines.

### 3.1 Raman spectroscopy: serpentine quantification

Normalization of the Raman OH-stretching region was carried out following the method developed by Marcaillou et al. (2011). The Figure B1a show the areas of the OH-stretching band – in the 3600-3750  $\text{cm}^{-1}$  spectral region – that vary both with the alteration time duration and the temperature. The maximum intensity of the OH-stretching band is observed at 350°C after 190 days of alteration, and denotes strong mineralogical changes. In the FeO-MgO-SiO<sub>2</sub> chemical system, the main hydroxylated minerals likely to form at the conditions of the experiment are serpentine, brucite, and talc. The brucite and talc present typical features at 3650  $\text{cm}^{-1}$  (Duffy et al., 1995) and 3675  $\text{cm}^{-1}$  (Rosasco et Blaha, 1980), respectively which are not observed in our case. On the other hand, the position of the Raman peak at 3698  $\text{cm}^{-1}$  clearly highlights the presence of serpentine. Furthermore, the frequency and the shape of the peak denote the presence of the chrysotile polymorph, which is a low-pressure type of serpentine typical from the ocean lithosphere (Auzende et al., 2004). For clarity purposes, and in order to better estimate the amounts of serpentine in the assemblages altered at different temperatures, each graph of the Figure B1a presents two reference spectra, as solid lines, which correspond to a fresh peridotite and a pure serpentine.

The amount of serpentine was then calculated, for each run, using a calibration curve (area of OH-bands vs. percentage of serpentine) based on Raman spectra obtained from several mixtures containing known amounts of peridotite and serpentine (see Marcaillou et al., 2011, for details). The evolutions of the serpentine contents in the assemblages for the different temperatures are reported in Table B1, as well as in the Figure B2 (black circles). These results clearly highlight that the kinetics of serpentinization vary with temperature. At 50°C and 150°C, the amounts of serpentine after 190 days are less than 3 wt% respectively 10 wt%. Serpentine contents strongly increase during the higher temperature runs. They reach slightly more than 80 wt% at 250°C, a maximum close to 95 wt% at 350°C, and significantly decrease down to 65 wt% under supercritical conditions, at 450°C.

### 3.2. XANES spectroscopy: mineral quantification and serpentinization kinetics

Figure B1b presents the normalized Fe K-edge XANES spectra measured in the 7100-7200 eV energy-range on the fresh starting peridotite as well as on our experimental products. The evolution of the spectral shapes with time and temperature is highlighted by three main features (A, B, and C). Feature A corresponds to the pre-edge peaks and will be further detailed in Figure B1c. The intensities of features B and C evolve with the run time duration. Marcaillou et al. (2011)

<i>Time</i> (day)	<i>T</i> (°C)	<i>olivine</i> (wt%)	<i>pyroxene</i> (wt%)	<i>serpentine</i> (wt%)	<i>magnetite</i> (wt%)	<i>centroid</i> (eV)	<i>Fe3+ / ΣFe</i> (mix.)	<i>Fe(IV)/Fe</i> (mix.)	<i>Fe3+ / ΣFe</i> (serp.)
<i>50</i>									
	0	60.0	40.0	0.0	0.0	7112.85	0.000	0.000	0.00
	30	51.6	47.8	0.0	0.3	7112.94	0.000	0.019	0.00
	45	56.8	42.1	0.0	0.2	7112.98	0.019	0.000	0.00
	90	54.0	44.1	0.0	0.3	7112.99	0.021	0.000	0.00
	140	51.0	47.0	0.7	0.1	7113.10	0.082	0.012	0.00
	155	56.8	37.3	0.8	0.2	7113.13	0.099	0.042	0.00
	190	53.3	46.0	2.9	0.5	7113.17	0.121	0.045	0.00
<i>150</i>									
	0	60.0	40.0	0.0	0.0	7112.85	0.000	0.000	0.00
	30	51.4	43.4	4.6	0.5	7113.10	0.083	0.001	0.00
	45	48.1	47.3	4.2	0.4	7113.09	0.076	0.022	0.00
	90	50.7	48.5	0	0.7	7113.12	0.093	0.094	0.00
	140	45.3	50.9	3.1	0.7	7113.13	0.099	0.109	0.00
	155	45.7	51.6	2.0	0.6	7113.24	0.156	0.017	0.00
	190	35.5	55.4	8.5	0.5	7113.40	0.237	0.079	0.19
<i>250</i>									
	0	60.0	40.0	0.0	0.0	7112.85	0.000	0.000	0.00
	30	49.0	40.8	4.9	0.5	7113.09	0.074	0.019	0.00
	45	35.6	40.6	12.6	1.3	7113.19	0.126	0.016	0.00
	90	16.4	26.4	39.8	0.1	7113.25	0.158	0.083	0.00
	140	8.3	12.1	65.6	0.2	7113.25	0.162	0.049	0.12
	155	3.2	8.9	78.0	0.1	7113.21	0.163	0.017	0.14
	190	1.7	8.7	80.8	0.1	7113.42	0.249	0.079	0.23
<i>350</i>									
	0	60.0	40.0	0.0	0.0	7112.85	0.000	0.000	0.00
	30	34.9	43.6	11.4	0.8	7113.20	0.135	0.003	0.00
	45	28.3	39.4	18.5	0.9	7113.30	0.187	0.179	0.00
	90	23.4	39.3	22.1	0.9	7113.46	0.269	0.042	0.00
	140	2.7	9.8	76.5	1.1	7113.66	0.376	0.068	0.20
	155	0.9	3.8	89.8	1.7	7113.73	0.412	0.115	0.29
	190	0.0	0.9	95.9	2.5	7113.95	0.526	0.153	0.43
<i>450</i>									
	0	60.0	40.0	0.0	0.0	7112.85	0.000	0.000	0.00
	30	53.9	36.7	3.8	1.9	7113.14	0.100	0.000	0.00
	45	43.9	37.6	9.5	0.9	7113.18	0.125	0.044	0.00
	90	38.2	33.7	15.8	0.6	7113.26	0.164	0.026	0.00
	140	14.8	16.0	51.1	1.3	7113.30	0.187	0.019	0.00
	155	8.1	14.5	61.7	1.2	7113.37	0.225	0.050	0.00
	190	7.6	12.3	65.2	1.3	7113.51	0.299	0.069	0.09

Table B1: Mineral concentrations, pre-peak centroid energies and iron speciation for the mixture and the serpentine, calculated for the different time durations and temperatures.

showed that their respective intensities mainly denote, on one hand higher amounts of olivine and pyroxene (i.e., feature B higher than feature C), on the other hand higher amounts of magnetite and serpentine (i.e., feature C higher than feature B). Each spectrum was then fitted using linear combinations between four end-members that correspond to the spectra of pure mineral phases: olivine, pyroxene, serpentine and magnetite (not presented here). Each fit is superimposed to its corresponding spectrum and represented as grey circles. The fit energy range is defined in the region of the spectra that present the maximum of variability (see Marcaillou et al., 2011, for more details). The parameters obtained for each phase from the LCF are defined by the product of the iron concentration (in mol%) in the phase and the molar fraction of the phase. Thus, these results were used to calculate the iron concentration in serpentine, and the amounts of olivine, pyroxene and magnetite in the mineral assemblages. The evolutions of the relative amounts of serpentine (from Raman data analyses), olivine, pyroxene and magnetite as a function of the temperature are displayed in Table B1 as well as in Figure B2. Error bars were determined using the Monte-Carlo simulations performed in Marcaillou et al. (2011).

At 50°C, the amount of serpentine is negligible while the olivine and pyroxene contents remain almost constant at their departure values, about 60 and 40 wt%, respectively. At 150°C, the serpentine concentration only reaches a few percents at the very end of the experiment. In contrast, an important alteration of olivine and pyroxene is observed at 250, 350, and 450°C. At these temperatures, the amount of serpentine reached a plateau comprised between 70 and 90 wt% after 140-155 days. In order to constrain the kinetic of serpentinization reaction, the evolutions of both olivine and pyroxene during the reactions, were fitted, at different temperatures, using a first order law (Fig. 3a). This latter is defined by a classic Arrhenius-type equation:

$$C(t) = \exp(-k \cdot t) \quad (\text{Eq. B1})$$

As indicated in the Fig 2, the breakdown of olivine and pyroxene accelerates with the experimental temperature between 50 and 350°C. However, the dissolution rate decreases for the 450°C experiment suggesting a lower serpentinization kinetic. In order to better visualize this trend, the *reaction constant* ( $k$ ) was calculated for each temperature using the following relation:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq. B2})$$

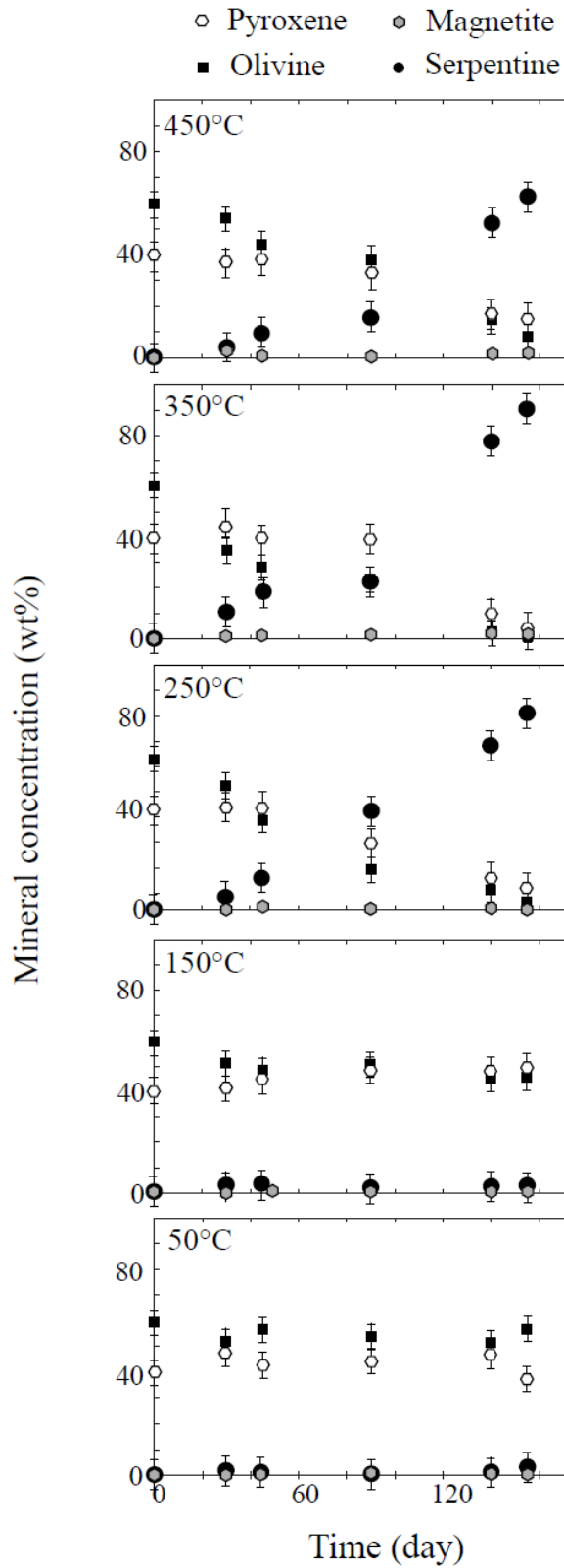


Figure B2: Mineral concentrations, for olivine, pyroxene, magnetite and serpentine, as a function of the experimental temperature and alteration exposure time. The dotted curves represent the best fits of the evolution of serpentine concentration using a first order kinetics law (Arrhenius type).

where  $C(t)$  is the serpentine amount in wt%,  $k$  is the rate constant,  $A$  is the frequency factor (in  $\text{days}^{-1}$ ),  $E_a$  is the activation energy in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $R$  is the gas constant ( $8.31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $T$  the temperature in K, and  $t$  is the time in day.

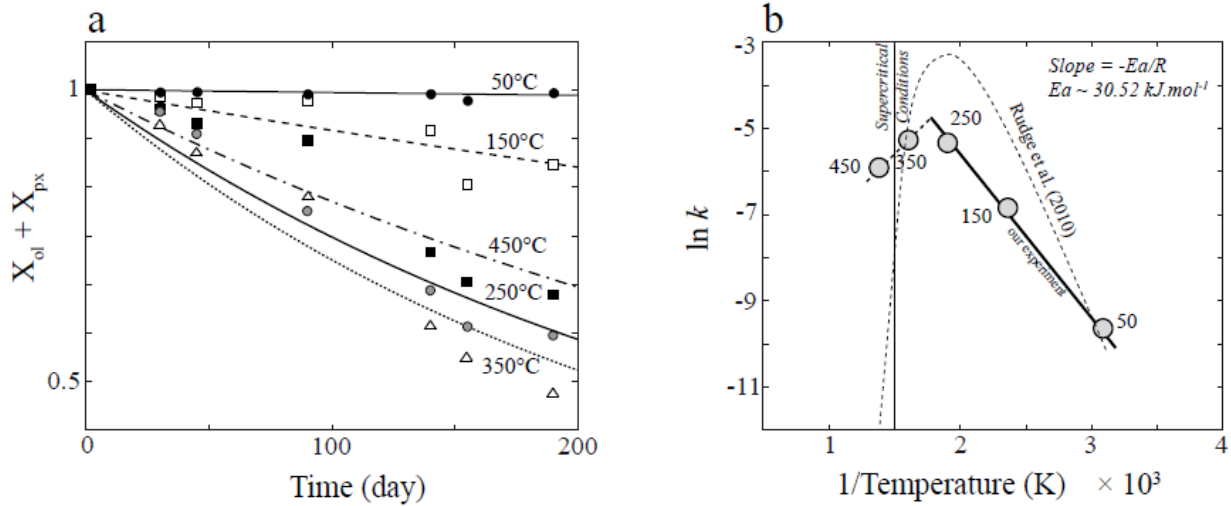


Figure 3: (a) Evolution of the olivine and pyroxene mass fraction, for different temperatures, during the reaction. The experimental data were fitted by first order kinetic laws represented as black curves. (b) Plot of  $\ln(k)$  values calculated for each experimental temperature (gray circles). The slope of the black line is used to determine the activation energy ( $E_a$ ) of the reaction. The bold dotted line, between the 350 and the 450°C experiments, indicates the rate change occurring at supercritical conditions. For comparison, the kinetics model defined by Rudge et al. (2010) is plotted as dotted curve.

This representation shows that  $\ln(k)$  decreases linearly with  $1/T$  from about 350°C to 50°C (bold line). As observed by Martin and Fyfe (1970), who studied the rate of synthetic forsterite conversion during serpentinization, the rate of serpentinization at 450°C is lower than the one at 350°C. It follows that the  $\ln(k)$  value calculated from our experimental data at 450°C does not follow the linear trend defined by the lower temperature experiments. This discrepancy can be assigned to 1) the strong change of the physico-chemical properties due to the supercritical conditions involved for such temperatures, and 2) to the proximity of the forsterite-serpentine equilibrium estimated around 500°C at 300 bar (Berman et al., 1986 ; Ulmer and Trommsdorf, 1995). In parallel, the activation energies and frequency factor were constrained from the slope ( $-E_a/R$ ) of the  $\ln(k)$  vs.  $1/T$  graph between 50 and 350°C (Fig. 3b). The calculated activation energy is about  $30.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $A = 2.7 \cdot 10^{-2} \text{ day}^{-1}$ .

Between 150 and 350°C, our results are consistent with the kinetic relation defined by Rudge et al. (2010), and based on the Martin and Fyfe (1970) experimental data. The evolution of  $k$  determined by Rudge et al. (2010) was modeled as:

$$k = k_0 \left( \frac{a_0}{a} \right)^2 \exp(-\alpha(T - T_0)^2) \quad (\text{Eq. B3})$$

where  $k_0 = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ,  $a_0/a$  reflects the scaling due to the water/rock surface (with  $a_0 = 70 \text{ }\mu\text{m}$ , and  $a$  is the grain size of olivine),  $a$  is an adjustable parameter equals to  $2.09 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$ ,  $T_0 = 260 \text{ }^\circ\text{C}$  is the temperature used in the Martin and Fyfe (1970), and  $T$  the experimental temperature (in  $^\circ\text{C}$ ). The evolution of  $\ln(k)$  *vs.*  $1/T$  obtained with the Equation 3 is shown in Fig. 3b with the evolution obtained from our experimental data. We observe that both equations give comparable results, even if between 150 and 250°C the model of Rudge et al. (2010) seems to overestimate the rate of serpentinization compared to that observed in the present study. Using this relation, the time inferred to entirely serpentinized the peridotite at 50°C and 150°C are about 500 and 1400 days.

### 3.3. Pre-edge peaks: iron speciation and hydrogen production

The background subtracted pre-peaks that correspond to the XANES spectra (Fig. B1b) are presented in Figure B1c. The shapes and intensities of the pre-peaks measured for transition metals are particularly sensitive to the oxidation state of the metal, as well as the degree of symmetry of its crystallographic site; this latter being often easily correlated to the coordination number (Waychunas et al., 1983). In order to extract these parameters from our data sets, each pre-peak was fitted according to the method proposed by Wilke et al. (2001), and successfully applied to similar chemical and mineralogical products as those used in the present study by Marcaillou et al., (2011). Pre-peaks were fitted using three pseudo-Voigt functions (dotted lines), and the best fits are represented by the grey empty circles in Figure B1c. In addition, the filled black circles show the positions of the pre-peak centroids, both in terms of intensity and energy. The two vertical dotted lines indicate the minimum and maximum energy values of the pre-peak centroids that correspond to  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  of 0 (left line) and  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  of 1 (right line). Note that the evolution of the centroid energy position is not linear with  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ , and the non-linearity depends notably on the averaged coordination number of iron in the mineral assemblage. For a given temperature, we observe that the centroids shift towards higher energies with time duration. Such shift qualitatively indicates an increase of the ferric iron contents in the run products. From 50 to 350°C, the shift observed is

more and more important. However, at 450°C the shift slightly decreases, and becomes relatively comparable to the one observed at 250°C.

The energy positions of pre-peak centroids are reported, as a function of the temperature, in the Figure B4a. For clarity purposes, the energy values that correspond to the  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  end-members are represented by vertical grey strips. Then, based on the calibration curve (i.e.,  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  vs. centroid energy) determined by Marcaillou et al. (2011), the centroid energy values are interpreted in terms of  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratios (Fig. B4b). This graphic clearly highlights that, 1) the iron oxidation state in the mineral assemblages increase progressively with time, from 30 to 190 days, and 2) for a given experiment time duration, the maximum  $\text{Fe}^{3+}$  contents is systematically observed at 350°C. Notably, the maximum  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratio is about 0.52 at 350°C/190 days, and this ratio is reduced by half at 100°C below or above 350°C.

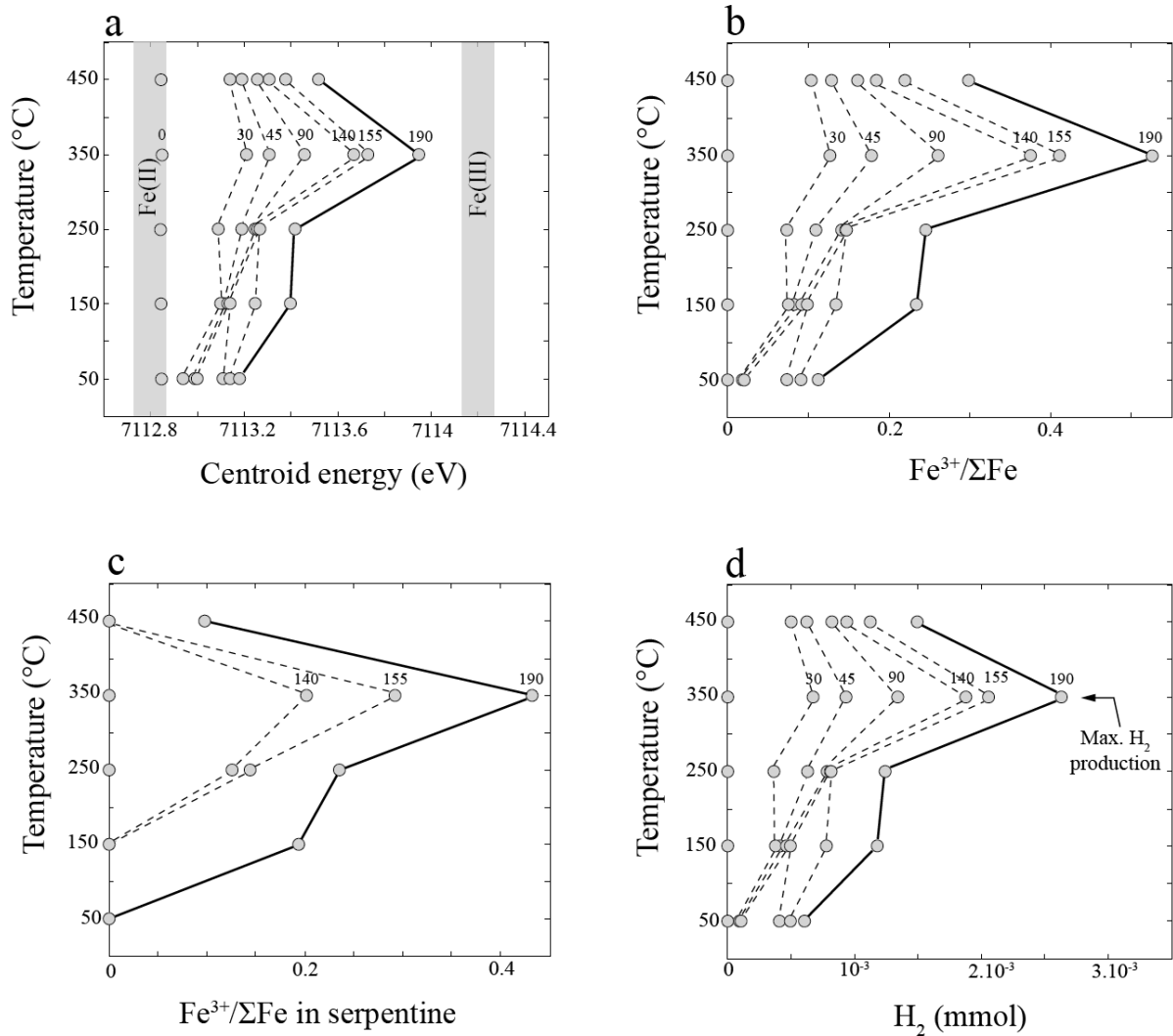
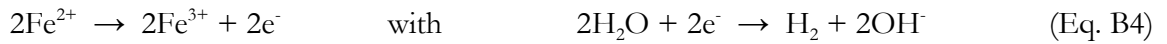


Figure B4: (a) Evolutions for the different temperatures and experimental time durations of, (a) the pre-peak centroid positions, (b) the  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratios in the mineral assemblages, (c) the  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratios in the serpentine phase, (d) the hydrogen production.



In order to determine the  $\text{Fe}^{3+}$  concentration in serpentine, data relative to the total ferric iron concentration (Fig. B4b) were combined with the relative abundances of minerals previously determined and listed in Table B1. Results, presented in Figure B4c, show that  $\text{Fe}^{3+}$  is not significantly detected in serpentine in the run products synthesized in less than 140 days. At 140, 155 and 190 days, the maximum  $\text{Fe}^{3+}$  contents in serpentines are observed at 350°C ( $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} = 0.43$  at 190 days), in agreement with the total ferric iron production.

Then,  $\text{H}_2$  production was calculated based on the stoichiometric relation that exists with the total  $\text{Fe}^{3+}$  concentration in the mineral assemblages (see Marcaillou et al., 2011, for example):



The reaction described in Equation 4 indicates that one mole of  $\text{H}_2$  is produced during the oxidation of two moles of  $\text{Fe}^{2+}$ . The evolution of the hydrogen production as a function of time and temperature is then reported in Figure B4d. The different curves represented in this figure present rigorously the same variations to those presented in Figure B4b (total iron concentrations), so that the maximum amount of hydrogen is generated at 350°C, where it represents  $\sim 2.6 \cdot 10^{-3}$  mmol after 190 days of alteration (Fig. B4d).

## 4. Discussion

Results reported in the present study highlight strong dependencies of the kinetics of serpentinization and the oxidation state of iron, with time and temperature. These results have great implications in the natural environment since they bring serious thermal limits (200-450), and thus spatial boundaries, to the serpentinization processes. Indeed, these temperatures can be converted into crustal depths using the mean geothermal gradient assumed in the low-spread mid-ocean ridge context. Both seismic and gravity data provide a mean crustal thickness of about 4 km in domains with frequent ultramafic outcrops (Maia and Gente, 1998; Escartin and Cannat, 1999; Muller et al., 1999; Minshull et al., 2006). The thermal gradient calculated between the seawater (2°C) and the crust/mantle interface (1300°C) is thus about 175°C.km<sup>-1</sup>. Consequently, a rapid calculation indicates that the serpentinization processes mainly occur at  $2 \pm 0.5$  km depth below the seafloor. This result has important implications regarding the production of abiotic hydrogen in natural hydrothermal settings. For that, our experimental runs have simulated the serpentinization processes occurring at different temperatures along a hydrothermal circulation loop (also called pathway).

In the first 500 m of rock, the temperature is below 250°C and the serpentinization kinetics is limited (see 50°C and 150°C experiments; Fig. B3). The oxidation of the primary ferrous iron is extremely slow and a very small amount of hydrogen is produced. Then, and according to the high kinetics observed in our 250°C-experiment, we suggest that serpentinization processes really start at a slightly lower temperature: possibly around 200°C. Assuming a homogeneous thermal gradient, the corresponding 200°C-isotherm and so the top of the hydrothermal network is located at 625 m depth. When the fluid crosses this isotherm, the serpentinization kinetics then increases (see the  $\ln(k)$  value in Fig. B3) as it is observed for the 250°C experiment in which 80 wt% of powdered peridotite is altered after 190 days. However, the extent of serpentinization observed at 250°C and 350°C remains lower than that inferred by Marcaillou et al. (2011) at 300°C, who observed complete serpentinization of the starting peridotite within 70 days of alteration. Since both experimental studies were conducted with the same starting material and grains size, the lower kinetics in the present study partly results from a lower water-to-rock ratio (1 in this study, compared to 1.5 in Marcaillou et al, 2011) and, most likely, from the absence of solution agitation during the experiments.

Nevertheless, the reaction kinetics inferred with from experimental results at 250°C and 350°C are quite similar. Hence, the growth and the related densification of the hydrothermal network are maximal in this temperature range. Considering the hydrothermal circulation as a symmetric loop (Fig. B5), both the “prograde” and “retrograde” pathways should cross this range of

temperature. However, during the retrograde pathway, the aqueous solution most probably follows a fault plan with high velocity resulting in a quasi-adiabatic rise of the fluids which remain close to supercritical conditions (above 350°C) in the case of Rainbow (Charlou et al., 2002). Consequently, the serpentinization kinetics is not optimal during the fluid ascent. Furthermore, the area located around the hydrothermal field constituted certainly the very first zone being serpentinized, and is undoubtedly entirely altered after 10000 years of operating hydrothermalism (Kusnetsov et al., 2006). Consequently, the fluid does not significantly interact with rocks along its ascending motion. We thus conclude that hydrogen is mainly produced in a restricted zone located on the “prograde” pathway at an intermediate depth, and before the supercritical water limit.

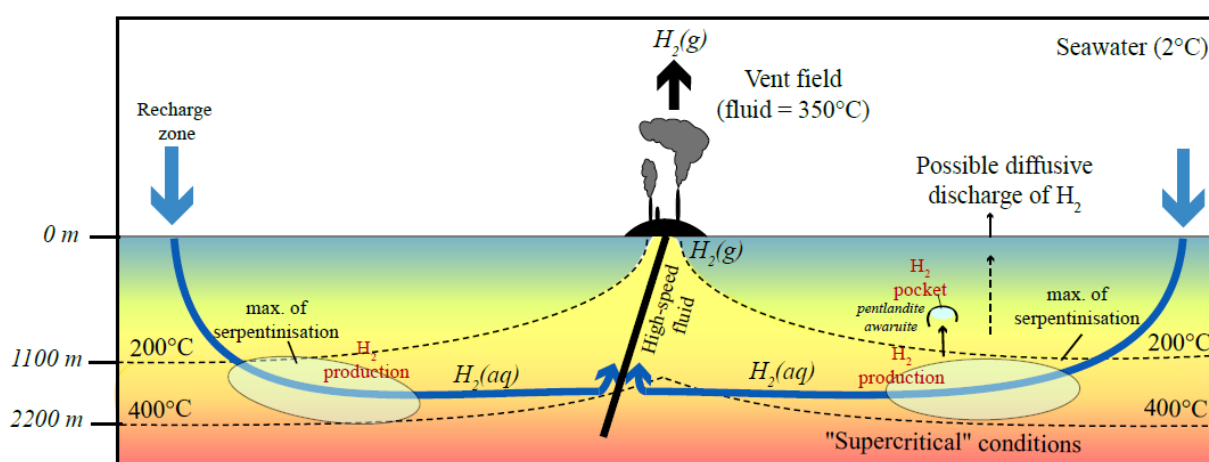


Figure B5: Schematic representation of the hydrothermal loop in a Rainbow-type hydrothermal field.

Despite the similar serpentinization rates observed at 250°C and 350°C, the present study also reported large variations in the relative abundance of phases as well as the iron oxidation state (Fig. B2). In particular, the  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratio exceeds 0.5 at the end of the 350°C-experiment which constitutes the peak of hydrogen production at equilibrium. Note that this temperature appears as slightly shifted towards high temperatures (350°C) in comparison to the maximum serpentinization kinetics rate (250°C). As a result, the maximum production occurs at an intermediate temperature (around 300°C) coupling high kinetics with a high ferric iron formation at equilibrium.

The conditions become supercritical when the fluid crosses the 400°C-isotherm. The reaction of serpentinization decreases significantly in agreement with the kinetics observed in the 450°C-experiment. The  $\ln(k)$  calculated for this experiment is not located on the linear model, the apparent decrease in the rate of reaction probably reflects a close approach of the serpentine-olivine equilibrium conditions, which is consistent with the equilibrium thermodynamic calculations (Klein et al., 2009; McCollom et al., 2009). This result suggests that the 450°C-isotherm (located around

1400 m depth) may represent the “bottom” of the hydrothermal network. The hydrogen generation is strongly reduced as well since the concentration of ferric iron is low compared to the 350°C experiment. The supercritical conditions are thus not optimal to produce hydrogen.

In parallel, it is well known that fluids preferentially circulate through major crustal discontinuities, like faults. Several authors have demonstrated that detachment faults observed in low-spread mid-ocean ridges present a strong roll-over with the distance of the axis (Smith et al., 2006, 2008; deMartin et al., 2007; Cannat et al., 2009, 2010). It results that hydrothermal fluids flow out on quasi-horizontal detachment around the hydrothermal field. Consequently, the zone where hydrogen is produced should be substantially extended compared to the area covered by the hydrothermal field. Besides, the hydrogen behavior appears as complex since investigations performed on natural serpentinites confirm the crystallization of reduced mineral phases like awaruite or pentlandite (Frost, 1985; Alt et Shanks, 1998, 2003; Klein et al., 2009), which is consistent with the existence of high H<sub>2</sub>-concentrated fluids. This result suggests that a vertical percolation of hydrogen gas can be expected far from the active vent. The hydrogen could either, be sucked and concentrated in closed pockets of fluids isolated from the main fluid circulation, or potentially reach the seafloor leading to a diffuse and hardly detectable release. Nevertheless, these processes may be highly unusual since the experimental study performed by Baranenko and Kirov (1989) shows that hydrogen solubility increases linearly with the pressure whatever the temperature considered. Therefore as the production zone is located at great depth, the hydrogen should be predominantly produced in its aqueous form (H<sub>2</sub>(aq)) and is then moved into the fluid until the active vent field. We thus conclude that only a small part of the hydrogen may escape through diffusive discharge, and the concentrations measured on the smokers certainly reflect the intensity of the serpentinization processes at the entire field scale.

## Conclusions

The role of magnetite and serpentine in the hydrogen production was accurately constrained for different temperatures and alteration times. The experiment clearly indicates that maximal hydrogen production is reached when the high incorporation of  $\text{Fe}^{3+}$  in serpentine is coupled with the crystallization of magnetite. This effect mostly occurs for the 250 and 350°C experiments, which therefore permits to define an “ideal” temperature of  $\text{H}_2$  production located between these two values to produce hydrogen in greatest proportions ( $\sim 325^\circ\text{C}$ ).

Considering the general structure of a hydrothermal loop in mid-ocean ridges, this value indicates that hydrogen is mainly produced in the “prograde” pathway, at an averaged depth of 1 km, and before the crossing of the “supercritical water” boundary. This geometry suggests to a production occurring at long distance from the hydrothermal field leading to a possible gravity percolation of hydrogen gas through the fractured crust. However, the high solubility of the hydrogen with pressure and the rarity of diffusive discharge observations also suggest that hydrogen measured on black smoker represent the major part of the hydrogen produced in the inferred hydrothermal field.

Cette expérience permet donc de définir la température à laquelle la serpentinisation est la plus élevée (autour de 275°C). Cette température semble légèrement découplée du pic de production d'hydrogène à l'équilibre qui se situerait plutôt à 350°C. Ainsi, la production maximale d'H<sub>2</sub> est effective lors d'un couplage optimal entre la cinétique réactionnelle et un taux d'oxydation maximal pour un volume de roche donné. Cela est vrai pour une température intermédiaire entre 275 et 350°C, que l'on peut estimer autour de 315°C. Dans un contexte naturel, la zone de production suivra donc ce plan isotherme.

#### 4) EXPÉRIENCE 4 : EFFET D'UNE SOLUTION SALÉE SUR LE PROCESSUS DE SERPENTINISATION EN CONDITIONS SUPERCRITIQUES (450°C, 300 bar)

---

De nombreuses études font état d'une séparation de l'eau de mer en deux phases lorsque celle-ci atteint sa température d'ébullition (Sourirajan et Kennedy, 1962 ; Bischoff and Rosenbauer, 1984, 1987). En particulier, l'enrichissement en chlore mesuré sur les fluides du site hydrothermal Rainbow laisse supposer qu'une séparation de phase ait lieu à très haute température sur ce site hydrothermal (Charlou et al., 2002). Dans ces conditions de hautes températures, une phase dense et salée (aussi appelée « saumure ») se dissocie d'une phase légère, riche en vapeur et appauvrie en sel (appelée « phase claire »). D'une manière générale, les saumures ne circulent pas librement dans l'intégralité de la boucle hydrothermale en raison de leur densité élevée (Lister, 1980). Ces fluides salés restent donc probablement bloqués dans les zones profondes du système hydrothermal. Malgré quelques observations directes de « pulses » de saumures en milieu naturel, la composition de ces fluides salés reste très mal connue.

Jusqu'à présent, aucune étude expérimentale n'a permis de déterminer les effets combinés des hautes températures et d'une phase liquide dense salée sur le processus de serpentinisation. Pour cela, nous avons altéré 0,1 g d'une lherzolite finement broyée avec 400 µL d'eau salée (rapport eau/roche = 4) pendant 65 jours dans un autoclave à joint froid. L'eau utilisée a été enrichie en sel par dissolution de chlorure de sodium jusqu'à obtenir (arbitrairement) des concentrations trois fois supérieures à celles de l'eau de mer (105 g.L<sup>-1</sup>). La capsule, de 4 centimètres de longueur, a été placée à 450°C et 300 bar afin de reproduire les conditions supercritiques du milieu naturel.

Après 65 jours d'altération, les produits issus de cette expérience montrent globalement une couleur grise caractéristique de la serpentine (Fig. 30a). Après avoir séché l'échantillon dans une étuve à 50°C pendant plusieurs heures, il apparaît que les produits d'altération sont constitués de deux types de dépôts : principalement des dépôts de couleur « vert/gris » qui sont entrecoupés de dépôts blanchâtres (voir Figure 30b).

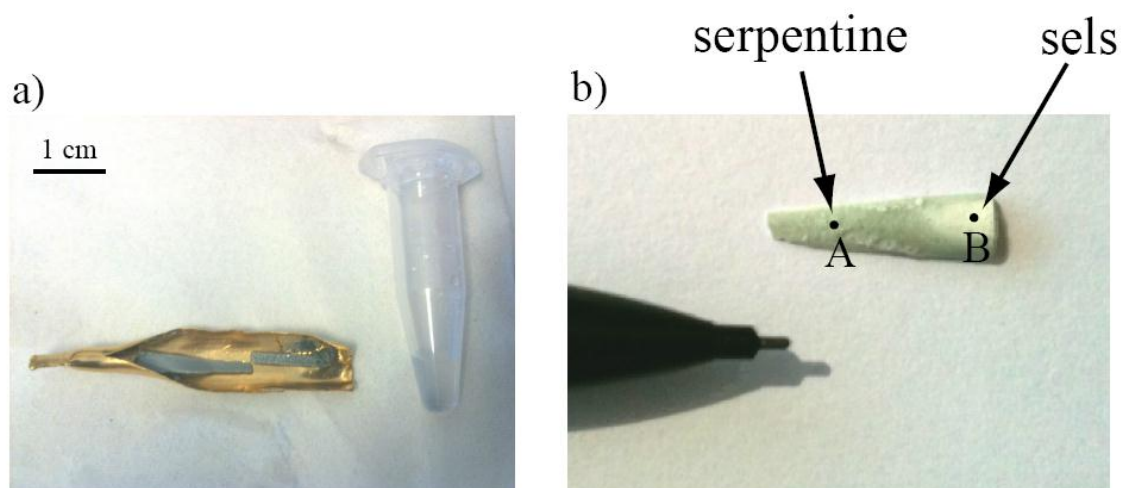


Figure 30 : a) Capsule contenant les produits d'altération juste après son ouverture. Le cône contient quelques micro-litres de la solution. b) Photographie du dépôt, après déshydratation. La majeure partie est constituée de serpentine (point A). Les zones blanches correspondent à des dépôts de sels (point B).

Ces deux zones ont été distinctement caractérisées par spectrométrie Raman et  $\mu$ -XRF (Figure 31). Dans un premier temps, nous avons effectué des analyses par spectrométrie Raman dans la bande d'énergie correspondant aux vibrations des groupements OH (voir partie méthodologie). Ces données font état de la présence d'hydroxyde au niveau des zones grises. Malgré une forme lissée en raison du pas d'échantillonnage, la signature spectrale correspond plutôt à du chrysotile (Auzende et al., 2004). D'après notre modèle empirique développé à partir des données Raman, la quantité de serpentine est proche de 74 wt% dans ces dépôts. A contrario, les dépôts blancs sont pauvres en hydroxydes, et ne contiennent que 8 wt% de serpentine.

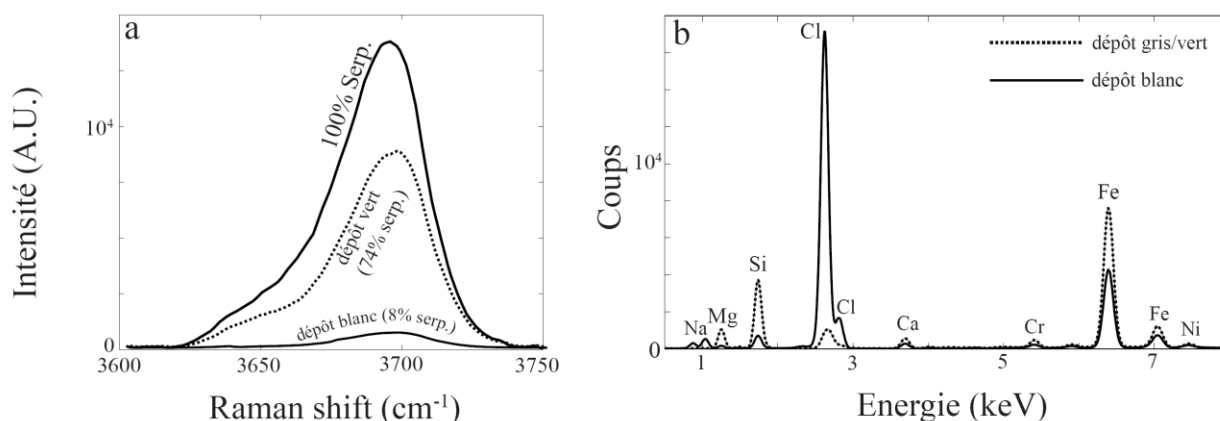


Figure 31 : a) Spectre Raman obtenu sur l'intervalle d'énergie correspondant au groupement hydroxydes. Les pics des deux zones de dépôt sont comparés au pic d'un échantillon contenant 100% de serpentine. b) Spectre de fluorescence X obtenus sur deux zones de dépôts.



La composition élémentaire de ces deux zones a une nouvelle fois été déterminée par  $\mu$ -XRF. En accord avec les données Raman, les dépôts gris/verts sont enrichis en silice. Leur teneur en magnésium est également élevée. Les hautes concentrations en fer relevées dans la partie serpentinisée sont un artefact puisqu'une analyse à la loupe binoculaire montre de nombreux points noirs indiquant la formation d'oxydes de fer, comme la magnétite. La présence annexe de calcium et de nickel ne peut être attribuée à la serpentine. Il est plus probable que ces éléments résultent de résidus issus du produit de départ comme le clinopyroxène (pour le Ca) et l'olivine (pour le Ni). Les dépôts blancs sont quant à eux principalement composés de chlore et de sodium : il s'agit en fait de chlorure de sodium comme l'indique le spectre XRF.

En considérant le positionnement relatif de ces dépôts et en particulier leur non-interpénétration, il paraît évident que la précipitation des sels ne s'est pas déroulée de manière synchrone avec la cristallisation de la serpentine. En effet, les dépôts blancs sont essentiellement répartis en surface des dépôts gris. Cela signifie que les sels ont dû précipiter lors du processus de « trempe » occasionné par l'arrêt du four en fin d'expérience. Durant ce refroidissement soudain, les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , principalement en solution, ont alors précipité sous forme de sel. Si l'on considère la concentration en sel utilisée dans cette expérience comme proche des concentrations naturelles des saumures, de tels dépôts sont probablement inexistant dans la croûte océanique car les températures des fluides hydrothermaux sont trop élevées.

En conclusion, si cette expérience n'apporte pas véritablement de nouveaux résultats, elle montre en revanche que le processus de serpentinsation n'est pas perturbé par la présence de solutions salées en conditions supercritiques. L'hydrogène peut donc également se former par interaction entre des roches ultrabasiques et des saumures de hautes températures.

## 5) EXPÉRIENCE 5 : SERPENTINISATION SOUS GRADIENT DE TEMPÉRATURE (1500 bar, dunite)

---

Les expériences menées jusqu'à présent permettent de comprendre l'évolution du processus de serpentinisation dans un système clos et à température constante. Cependant, le moteur du système hydrothermal est lié à la présence d'importants gradients thermiques entre l'eau de mer (2°C) et la chambre magmatique (>1000°C). On sait également que les seuils de dissolution des éléments présents dans ces systèmes varient fortement selon la température (voir partie Méthode pour les expériences sous gradient). Dans ces conditions, les gradients thermiques doivent jouer un rôle important dans le processus de dissolution/cristallisation, et donc dans le transport de matière le long des conduits hydrothermaux. C'est pourquoi des expériences ont été menées sous gradient de température, à l'aide de longues capsules en or disposées dans les autoclaves à joint froids. La mise en place du gradient thermique est expliquée dans la partie expérimentation de cette thèse.

Une première expérience a été réalisée afin de déterminer l'impact d'un gradient thermique sur le transport des espèces aqueuses dans un fluide à l'équilibre avec une péridotite. Ainsi, seul le changement de température intervient et l'effet de l'encaissant n'est donc pas pris en compte dans ces expériences. Afin de simuler l'augmentation de température effective sur le trajet « prograde » de la boucle hydrothermale, 0,02 g d'olivine ont été placés au point froid d'une capsule longue de 10 cm. La capsule a été montée sous une atmosphère « air », puis a été entièrement remplie de 1 mL d'eau déminéralisée. Le point chaud de la capsule a été placé à 350°C, avec une pression de 1500 bar, pendant 90 jours.

Les produits minéralogiques ont été analysés au MEB et sont imagés en électrons secondaires sur la Figure 32. Après 90 jours d'altération, la quantité de dépôt s'est révélée supérieure au coin chaud de la capsule (partie C). La masse totale des dépôts (0,003 g) a été calculée en comparant la différence de poids de la microcapsule avant et après l'expérience. Ce résultat indique que plus d'un dixième de la masse de l'échantillon initial a été déplacé par simple transport des éléments en solution. Cela correspond à un flux de 2,66 g.m<sup>-2</sup>.jour<sup>-1</sup>. Les dépôts proches du coin froid de la capsule (zone A) sont de couleur claire et présentent des structures fibreuses tapissant la capsule sur une faible épaisseur. La forme et la composition de ces fibres correspondent à de la brucite, minéral souvent associé à l'hydrothermalisme de roches très riches en magnésium comme la dunite. En se rapprochant du coin chaud (zone B), les dépôts acquièrent une couleur grise.

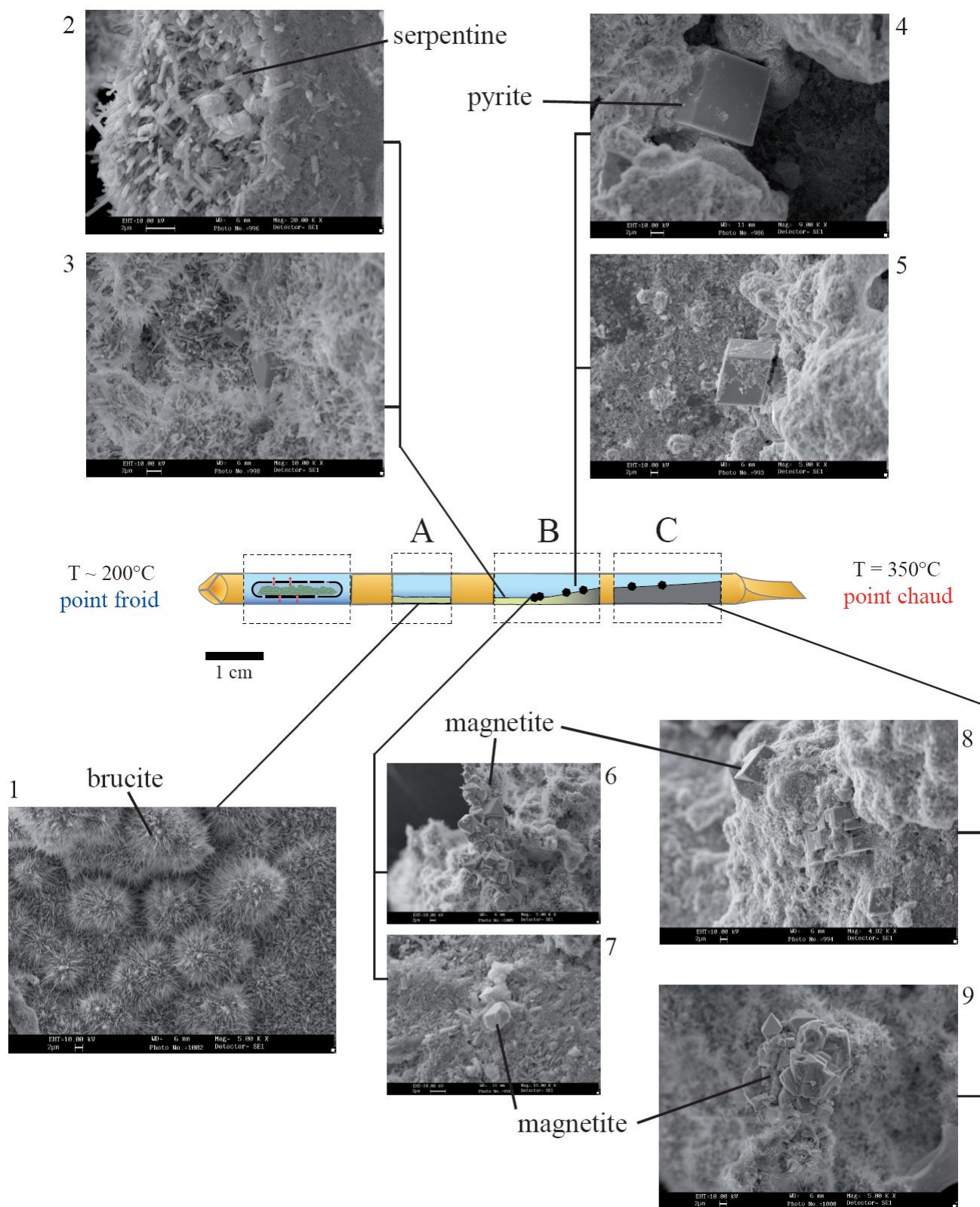
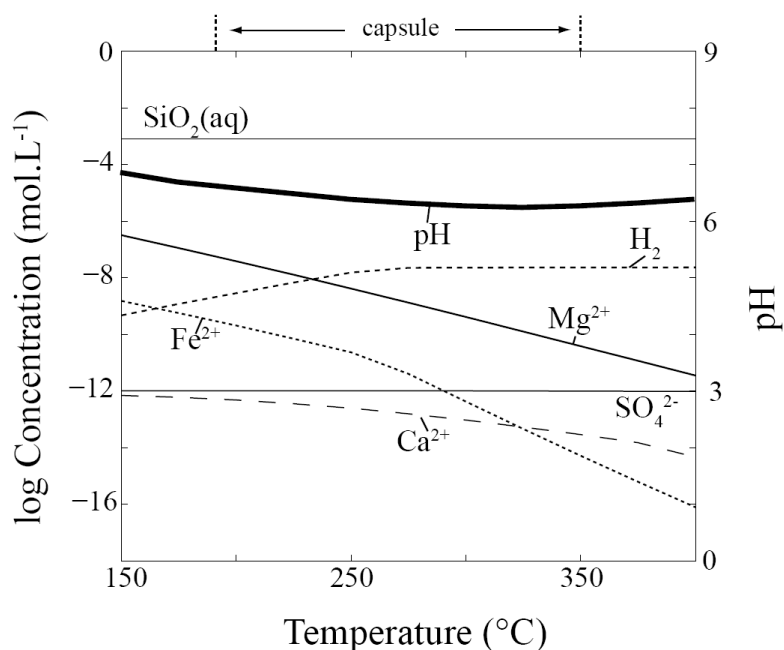


Figure 32 : Au centre : schéma représentant l'état des dépôts dans la capsule après ouverture (les points noirs représentent les oxydes). Les images MEB entourant ce schéma ont été acquises en électrons secondaires afin de caractériser l'état de surface des produits d'altération.

Les images MEB correspondantes (Figure 32 : 2 et 3) montrent des fibres plus épaisses, riches en silice, qui correspondent à de la serpentine. Ces fibres sont parsemées de magnétites isolées (Figure 32 : 5 et 7) ou en groupements (6). Quelques sulfures de fer (pyrite) ont également été observés (4) en relation avec une concentration élevée en soufre dans la dunite initiale. Enfin, au coin chaud de la capsule, les dépôts de serpentine sont importants et contiennent essentiellement des groupements d'oxydes (n°8 et 9).

Dans le but de déterminer les paramètres à l'origine de cette succession de dépôts, la composition de la solution à l'équilibre avec la dunite a été calculée au point froid (200°C). Cette solution est donc tamponnée par l'olivine. La phase fluide a ensuite été placée à différentes températures, entre 150 et 400°C., à l'aide du logiciel *ARXIM* pour simuler le gradient thermique dans la capsule (Figure 33). Ces calculs montrent que, contrairement à la silice, la solubilité du magnésium et du fer semble diminuer avec l'augmentation de température. Cela est compatible avec nos résultats expérimentaux qui montre que le volume des phases magnésiennes augmente à l'approche du point chaud. Dans ce système chimique, des simulations thermodynamiques (McCollom et al. ; 2009 ; Klein et al., 2009) ont montré que la brucite n'est pas stable à haute température (> 275°C). Cela est également compatible avec nos résultats, puisque la brucite ne cristallise qu'au milieu de la capsule (zone A), à l'endroit où des concentrations suffisamment élevées en magnésium sont combinées à des températures inférieures à 275°C. A plus haute température, le seuil de saturation du magnésium continu de baisser, et c'est au point chaud que nous observons les plus importants dépôts de serpentine et d'oxydes de fer. La structure fibreuse de la serpentine rappelle le chrysotile. Ce polymorphe, considéré comme métastable, a généralement besoin d'espace pour cristalliser et est souvent associé à des rapports eau/roche élevés (Grauby et al., 1998).

Figure 33 : Concentrations à l'équilibre des principaux éléments en solution, le long d'un gradient de température, lors de l'altération hydrothermale d'une dunite. Ce diagramme met en évidence la baisse de la solubilité du  $Mg^{2+}$  et du  $Fe^{2+}$  lorsque la température diminue.



La présence de magnétite, habituellement associée au processus de serpentinisation, est également clairement illustrée par les images MEB. Il est difficile d'en quantifier le volume car des grains de très petites tailles peuvent être inclus dans la matrice des serpentines. La présence des sulfures de fer (pyrite) au point chaud est plus inhabituelle puisque, ceux-ci cristallisent généralement en masse par trempe lorsque les fluides chauds entre en contact avec l'eau de mer au niveau des fumeurs. Cependant, la simulation numérique montre que la concentration de  $SO_4^{2-}$  évolue peu sur cette gamme de température. C'est donc la nature du cation divalent associé ( $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) qui va contrôler le produit de solubilité des différents sulfures. De nombreuses études expérimentales ont montré que la solubilité du Ni ou du Zn, éléments très abondants sur les cheminées hydrothermales de Rainbow et Logatchev (Marques et al., 2006 ; Petersen et al., 2009), baissait rapidement avec la température (Dutrizac, 2002 ; Kerfoot et al., 2002 ; Palmer et al., 2003 ; Dutrizac et Kuiper, 2006). Les sulfures de nickel ou zinc précipitent donc largement lorsque les fluides s'échappent des fumeurs noirs. En revanche, la précipitation de sulfures de fer est plutôt contrôlée par la solubilité du fer à basse température. Il n'est donc pas étonnant de retrouver des cristaux de pyrite au point chaud de la capsule.

En conclusion, cette expérience montre que le gradient de température joue un rôle très important dans le transport élémentaire. En revanche, à l'échelle de la capsule, il est difficile de déterminer la part de transport diffusif et convectif dans ces transferts de matière. Il reste que la bonne corrélation avec les simulations thermodynamiques, qui n'intègrent pas les équations de convection, est un argument qui penche en faveur d'un transport essentiellement diffusif. Ces simulations numériques indiquent que la solubilité du magnésium décroît avec la température, entraînant la cristallisation de minéraux magnésiens au point chaud de la capsule. Replacé dans le contexte naturel, ces résultats montrent que les fluides sont capables de déplacer de grandes quantités de matière le long des conduits hydrothermaux. Lorsque l'eau de mer percole dans la croûte océanique, elle se réchauffe et se charge en cations ( $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) au cours du lessivage des péridotites. A composition de fluide constante, l'augmentation de la température va permettre au magnésium de se rapprocher de sa limite de solubilité. Cette évolution s'accompagne alors de la précipitation de minéraux magnésiens hydroxylés comme la serpentine. Ce processus amplifie la cristallisation de serpentine dans les parties chaudes du système, qui sont logiquement localisées à la base du complexe hydrothermal. Le volume molaire de la serpentine ( $52,9 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ ) étant plus élevé que celui de l'olivine ( $22,75 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ ) ou du pyroxène ( $16,2 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ ), cela induit des processus de fracturation de la croûte océanique qui participent ainsi à l'expansion du système hydrothermal (Rudge et al., 2010). Au contraire, l'augmentation de la solubilité du magnésium lors du trajet rétrograde devrait participer à une rapide dissolution des conduits hydrothermaux et

l'on devrait, en toute logique, mesurer des concentrations élevées en magnésium au niveau des exutoires hydrothermaux. Or, les concentrations en magnésium mesurées lors des différentes missions sous-marines sont extrêmement faibles (voire nulles) sur les sites ultrabasiques (Charlou et al., 2002 ; Schmidt et al., 2007). Cette apparente contradiction pourrait être expliquée par le fait qu'il n'y a pas ou peu de réaction entre les fluides chauds et l'encaissant sur le trajet « rétrograde » de la boucle hydrothermale. Ainsi, cette expérience démontre une nouvelle fois que la chimie des fluides récoltés sur les sites hydrothermaux est contrôlée par les réactions ayant lieu sur le trajet « prograde ».

En accord avec les simulations numériques, cette expérience montre que la solubilité du magnésium et du fer diminue avec la température. La précipitation de serpentine et de magnétite est donc facilitée lorsque ces éléments en solution sont transportés depuis les zones froides (structuralement hautes) vers les zones chaudes (structuralement basses) du réseau hydrothermal. Au total, 10 wt% du produit de départ a été déplacé du point froid vers le point chaud de la capsule par simple transport des éléments en solution par voie diffusive et/ou convective. La circulation hydrothermale participe donc à un important transfert de matière des parties hautes vers les parties basses du système hydrothermal et qui s'exprime notamment par l'absence de magnésium dans fluides récoltés sur les fumeurs.

## 6) EXPÉRIENCE 6 : SERPENTINISATION SOUS GRADIENT DE TEMPÉRATURE (300 bar, atmo. « air »)

Après avoir réalisé le processus de serpentinitisation à partir d'un matériau chimiquement simple (dunite), nous avons cette fois (et de nouveau) altéré une lherzolite pour faciliter la comparaison avec les résultats obtenus à température homogène (Exp. 1, 2, 3, et 4). La lherzolite a ainsi été serpentinisée pendant 70 jours à 300 bar et 300°C au point chaud. Lors de cette expérience, une microcapsule remplie de 0,01 g de lherzolite a été positionnée au point chaud d'une capsule longue de 12,5 cm, et contenant 1 mL d'eau déminéralisée. La capsule a également été soudée sous une atmosphère composée d'air.

L'ouverture de la capsule s'est déroulée après 70 jours d'altération. En accord avec les résultats obtenus lors de l'expérience 5, des dépôts gris clair ont été observés au point chaud de la capsule (Figure 34). Si le coté froid ne contenait aucun dépôt, le centre de la capsule présente une couche très fine de couleur gris foncé.

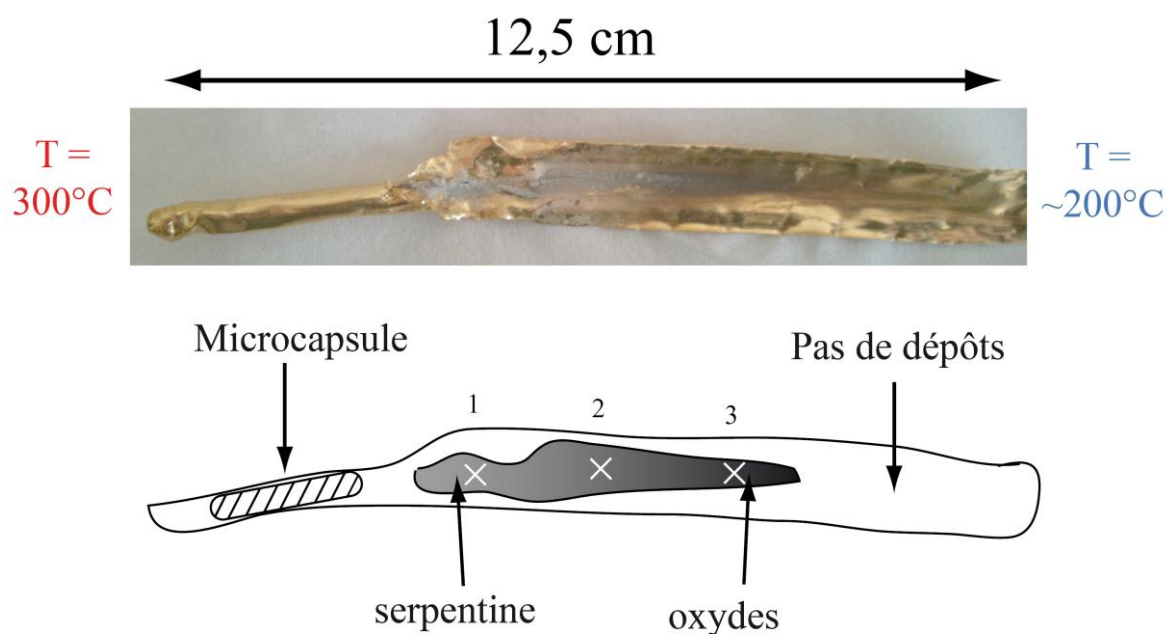


Figure 34 : En haut : Photographie de la capsule après son ouverture. La partie gauche de celle-ci contient la microcapsule et n'a pas été ouverte. En bas : schéma explicatif de la photographie. Les croix indiquent les points de mesure réalisés en  $\mu$ -XRF et MEB.

Les produits d'altération ont été analysés par  $\mu$ -XRF et MEB sur trois positions distinctes, indiquées par des croix blanches, le long du gradient thermique sur la Figure 34. Les trois spectres de fluorescence correspondant sont présentés dans la Figure 35. Les concentrations élémentaires ont été calculées à l'aide du logiciel VISION32 permettant de traiter les données issues de la microfluorescence X. Pour cela, la calibration a été réalisée à l'aide de minéraux de référence dont la composition est parfaitement connue. Dans nos conditions d'analyse, la précision de la mesure sur ce spectromètre de  $\mu$ -XRF est de 0,5 wt% sur l'échantillon.

Au point chaud, les données de fluorescence X indiquent que la composition des produits est proche de la serpentine. Les images en électrons secondaires acquises au MEB montrent en effet de petites fibres infra-micrométriques correspondant probablement à du chrysotile (Figure 36a). La teneur en fer dans ces dépôts est faible ( $\sim 1,5$  wt%) en comparaison des concentrations mesurées dans la lherzolite initiale ( $\sim 8$  wt%) (Mercier et Nicolas, 1975 ; Xu et al., 1998). Par ailleurs, les observations effectuées au microscope et au MEB ne révèlent pas la présence d'oxydes dans cette partie de la capsule. Nous notons que, contrairement à l'expérience 5, la brucite n'apparaît pas clairement au point chaud. L'absence de ce minéral s'explique par la forte concentration en silice résultant de l'altération d'une lherzolite (péridotite riche en pyroxènes).

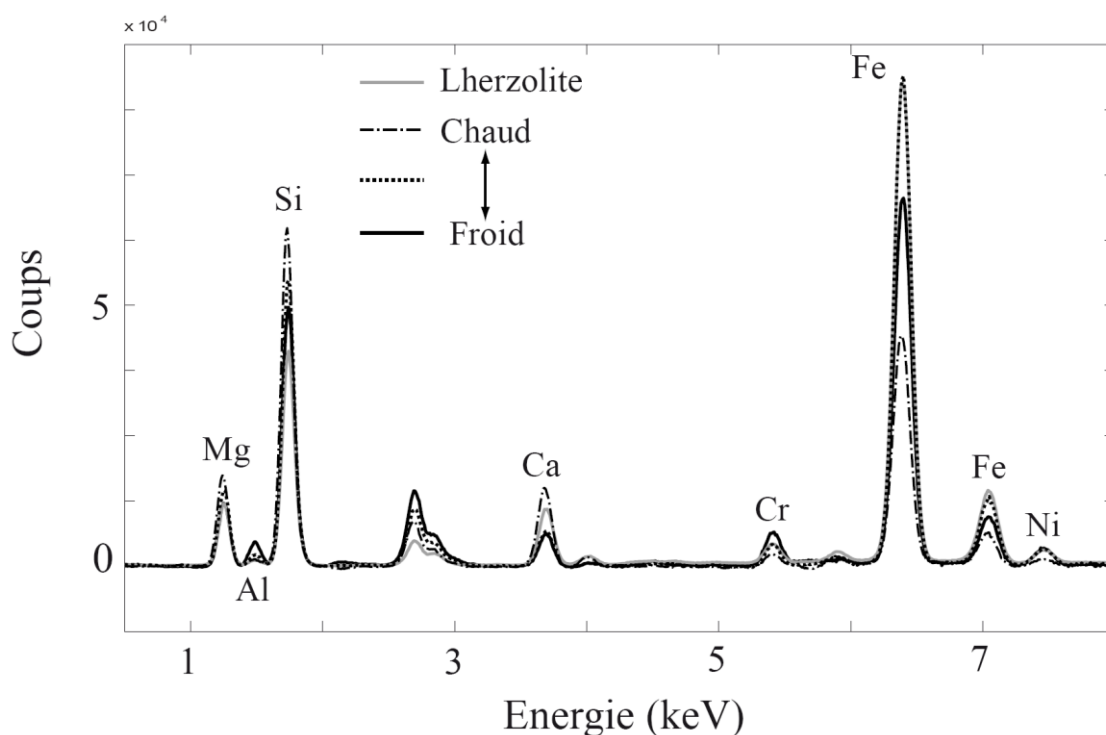


Figure 35 : Spectres de fluorescence X mesurés au point chaud et au point froid de la capsule. A titre d'indication, le produit de départ (lherzolite) apparaît en gris.



En se dirigeant vers le point froid, la teneur en silice reste constante ( $\sim 45$  wt%) alors que celle du magnésium diminue légèrement, passant de  $\sim 43$  wt% à  $\sim 40$  wt%. Le degré de cristallisation de la serpentine semble limité car aucune fibre n'est observée. Ainsi, la phase silicatée (ou « protoserpentine ») forme plutôt des amas compacts de quelques dizaines de micromètres, prenant parfois des formes singulières cylindriques et creuses. La baisse de la concentration du magnésium s'effectue au profit d'une forte augmentation de la teneur en fer de 1,5 à 3,6 wt%. Cette augmentation se manifeste par la cristallisation de nombreuses magnétites, comme en attestent les images MEB (Figure 36b). Les concentrations en nickel et chrome doublent et triplent respectivement dans les produits minéralogiques pour atteindre 0,14 wt% pour le nickel et 0,27 wt% pour le chrome. Cela confirme que la solubilité de ces éléments croît avec la température, au contraire du magnésium. Enfin, de faibles dépôts sont observés au centre de la capsule (croix n°3). Ceux-ci sont caractérisés par une diminution de la concentration pour la plupart des éléments (voir la baisse de la hauteur des pics sur le spectre de fluorescence). Seuls l'aluminium, le chrome, et le fer restent élevés. Par conséquent, nous observons essentiellement des oxydes de fer et des « protoserpentes » alumineuses.

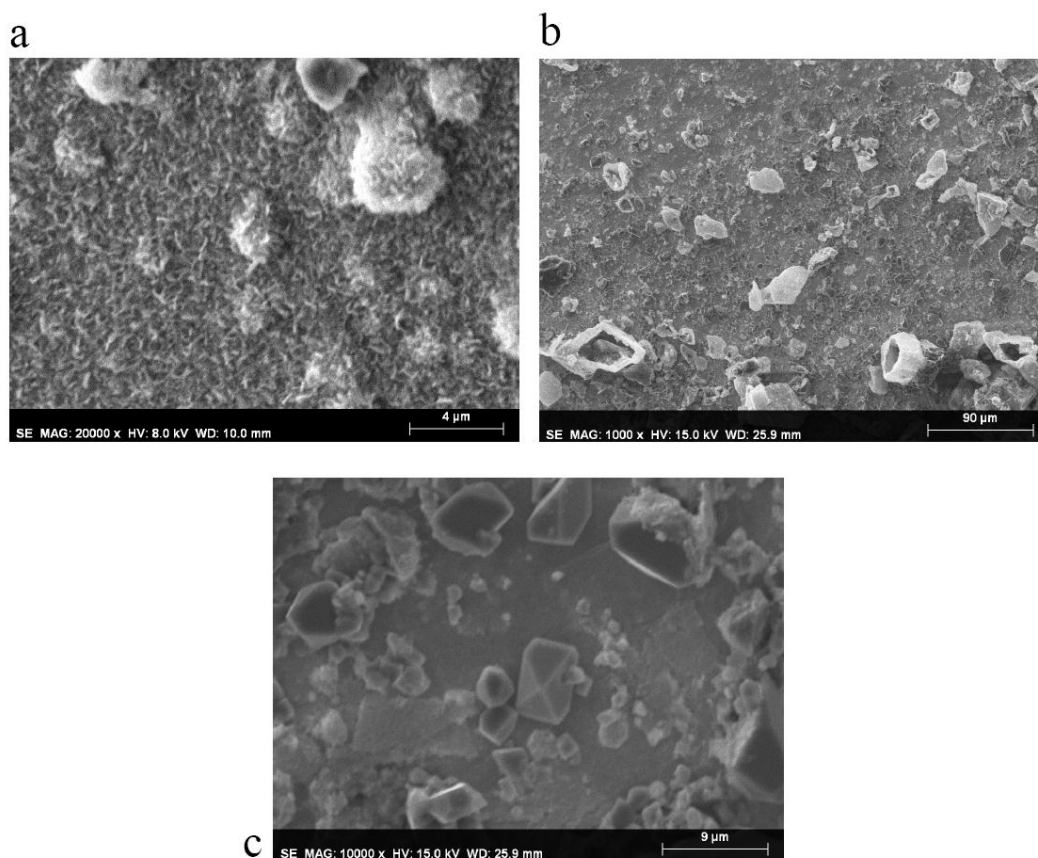


Figure 36 : Images en électron secondaires acquise au MEB le long du gradient de température. On passe successivement de dépôts composés exclusivement de serpentine (a), à des dépôts silicatés mal cristallisés (b) et parsemés d'oxydes de fer (c).

En accord avec l'expérience 5, réalisée avec de la dunite, cette expérience montre que les produits magnésiens (serpentine) cristallisent au point chaud de la capsule. En revanche, la chimie de la roche de départ joue un rôle non négligeable, puisque ni la brucite ni les sulfures n'ont été détectés au MEB. Le calcul de l'assemblage minéralogique à l'équilibre avec les éléments en solution sur l'intervalle de température 150-400°C confirme, comme dans l'expérience 5, la chute de solubilité du  $\text{Fe}^{2+}$  et du  $\text{Mg}^{2+}$  avec la température (Fig. 37b). La simulation numérique fait intervenir la précipitation de serpentine et magnétite. La quantité de chrysotile à l'équilibre augmente ainsi fortement entre 150 et 250°C, pour atteindre un plateau. De manière remarquable, le maximum de production de magnétite, observé à 250°C dans la simulation numérique, correspond bien à l'augmentation des concentrations en fer au niveau de la croix n°2.

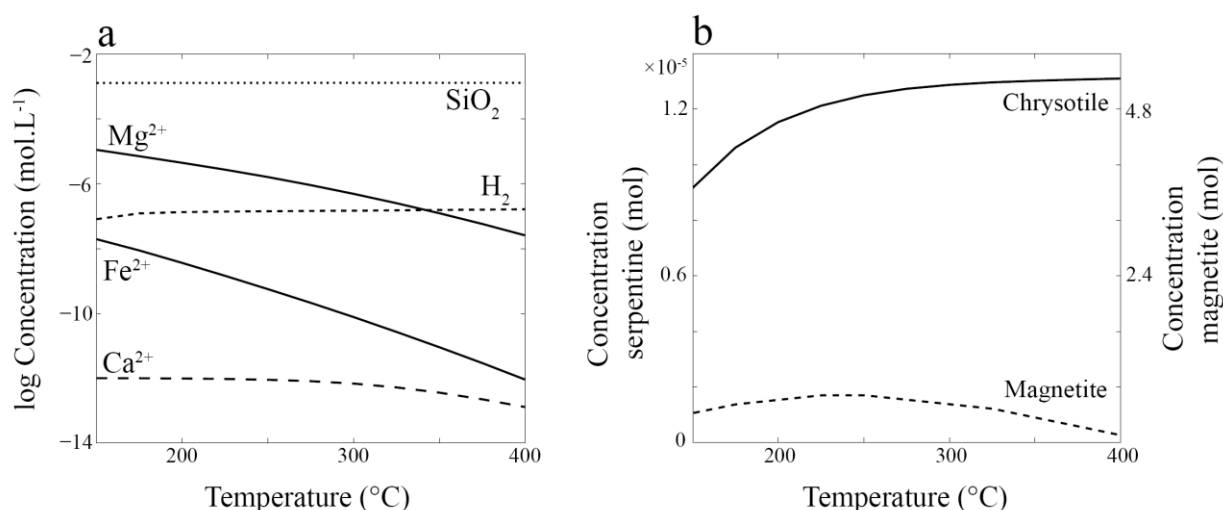


Figure 37 : Modèle numérique calculé à l'équilibre et montrant l'évolution de la concentration des éléments en solution (a) et des phases minérales (b) en fonction de la température.

Cette expérience met donc en évidence un découplage assez important entre les zones de cristallisation de serpentine, qui se forme à haute température, et celles où apparaissent les oxydes, situées à plus basses température. Ces observations sont en partie corroborées par un modèle thermodynamique calculé à l'équilibre, malgré un découplage moins marqué. Il est donc tout à fait possible que les dépôts caractérisés dans notre capsule n'aient pas encore atteint l'équilibre et que l'évolution minéralogique observée corresponde plutôt à une succession temporelle de cristallisation. En accord avec les expériences réalisées sans gradient (expérience 1, 2, et 3), la magnétite apparaît ainsi dans les stades précoces d'altération. Cela peut s'expliquer par une plus faible solubilité du fer par rapport à celle du magnésium (voir Figure 37). Il résulte qu'un parallèle intéressant peut être réalisé entre ces résultats et le milieu naturel concernant les conditions P-T idéales de cristallisation pour ces différents minéraux. L'expérience montre ainsi

que la magnétite cristallise à plus basse température que la serpentine, et apparaît donc plus précocement lors du trajet hydrothermal de la solution dans la croûte océanique. Ainsi, lors de la percolation des fluides en profondeur, une première production d'hydrogène serait en grande partie issue de la cristallisation de magnétite. Pour autant, cela ne signifie pas que la magnétite est le seul minéral à incorporer du  $\text{Fe}^{3+}$  à 250°C car l'expérience a été réalisée sur un temps limité et rien n'indique que la réaction soit allée à son terme. Il reste que ce processus doit nécessairement appauvrir le fluide en fer dissout. Par conséquent, le rapport  $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$  doit graduellement augmenter dans le fluide à partir de 250°C. La quantité de fer incorporé dans la serpentine devrait ainsi diminuer au cours du réchauffement du fluide. Cela a un intérêt énergétique important, puisque cela montrera que l'oxydation du fer, et donc la production d'hydrogène, serait effective dans la première partie du chemin hydrothermal (chemin prograde).

En plus de confirmer la baisse de solubilité du magnésium et du fer avec la température, cette expérience montre qu'il existe une différence de cinétique de cristallisation entre la magnétite qui est précoce et la serpentine qui se forme plus tardivement. La simulation numérique indique également que le pic de cristallisation de magnétite (250°C) apparaît à plus basse température que celui de la serpentine.

## 7) EXPÉRIENCE 7 : SERPENTINISATION SOUS GRADIENT DE TEMPÉRATURE (300 bar, atmo. CO<sub>2</sub>)

Cette expérience a été réalisée dans les mêmes conditions P-T-t que l'expérience n° 6 décrite précédemment (70 jours, 300 bar, 300°C, 0,01 g de lherzolite). Cependant, l'atmosphère « air » a été remplacée par du CO<sub>2</sub> dans le but d'observer l'effet combiné de l'apport de carbone (d'origine volcanique dans le milieu naturel) et d'un gradient thermique sur le processus de serpentinisation. La capsule a ainsi été placée au point chaud pour simuler le trajet « rétrograde » de la boucle hydrothermale. Les produits d'altération ont été à nouveau caractérisés par MEB et  $\mu$ -XRF.

Comme dans l'expérience n°6, les dépôts se sont une nouvelle fois concentrés sur la partie chaude de la capsule puisqu'aucun précipité n'est observable au point froid. La quantité de dépôt est relativement uniforme entre la partie chaude et la partie centrale de la capsule. En revanche, et contrairement à la précédente expérience, les minéralisations ont une couleur très claire (Figure 38).

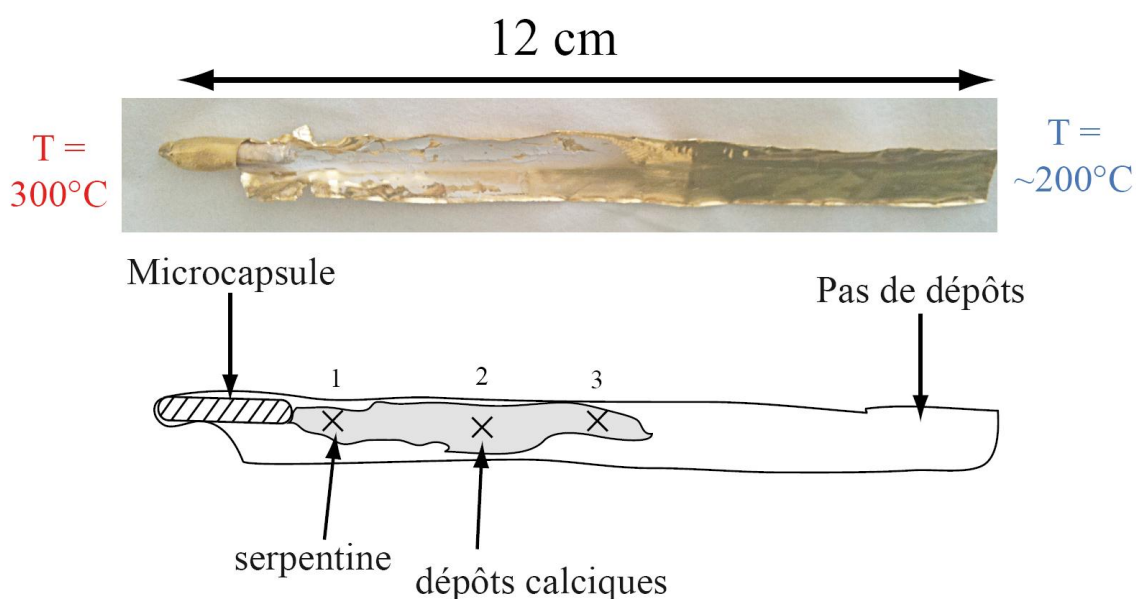


Figure 38 : En haut : Photographie de la capsule après son ouverture. La microcapsule apparaît à moitié à l'extrême gauche de la capsule. En bas : schéma explicatif de la photographie dans lequel les croix indiquent les points de mesure réalisés en  $\mu$ -XRF et MEB.

La figure 39 montre les spectres de fluorescence X obtenus sur les trois zones représentées par des croix sur la Figure 38. Globalement, les concentrations en fer et en éléments mineurs

augmentent lorsque l'on se dirige vers le point froid. Pour les trois zones d'intérêt, la silice et le magnésium présentent des pics proches, mais moins intenses que ceux mesurés dans la lherzolite de départ (courbe en gris). Ceci n'est donc pas dû à un changement des teneurs relatives en éléments, mais correspond plutôt à la présence de minéraux de faible masse volumique, comme les phyllosilicates.

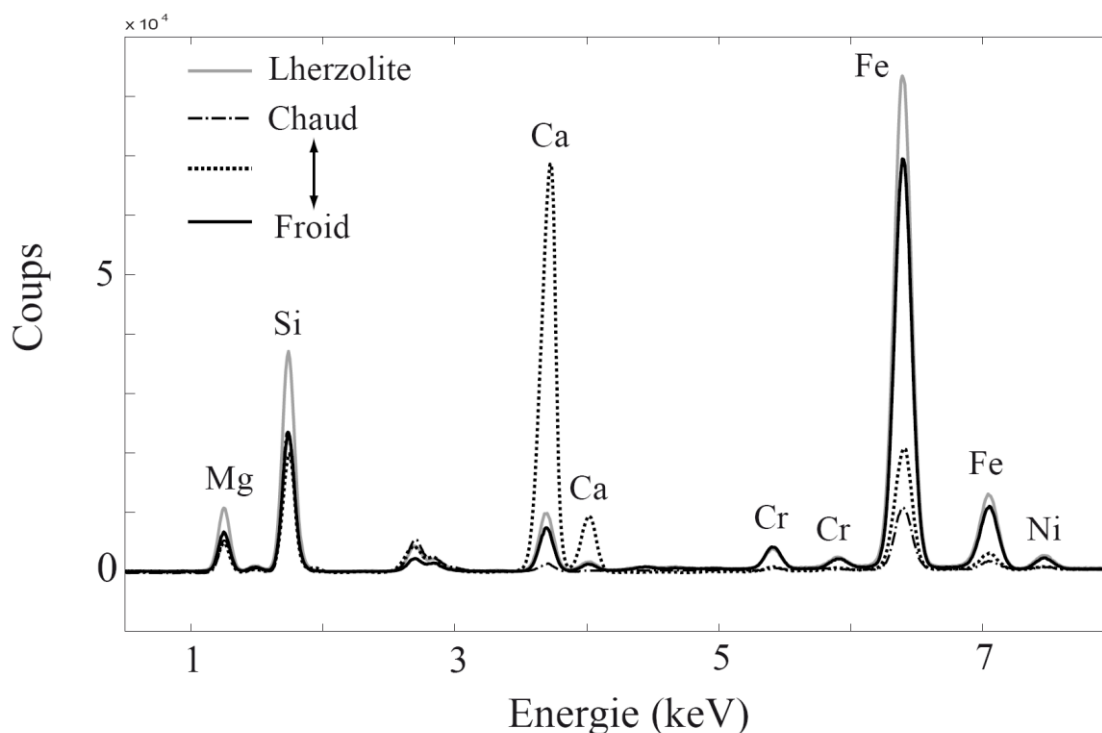


Figure 39 : Spectres de fluorescence X mesurés du point chaud au point froid de la capsule. Le produit de départ (lherzolite) apparaît en gris, à titre d'indication.

La zone 1 se caractérise par une concentration proche de celle d'une serpentine (40 wt% de  $\text{SiO}_2$ , pour 48 wt% de  $\text{MgO}$ ). L'étude de cette partie de la capsule au MEB confirme ces données puisque les minéraux en présence forment des nodules, de 10 à 20  $\mu\text{m}$  de diamètre, couverts de fines structures en paillettes ressemblant singulièrement à des phyllosilicates (Figure 40a). Ces paillettes, qui ont une longueur de quelques  $\mu\text{m}$ , présentent une épaisseur de quelques centaines de nanomètres et constituent ainsi un réseau plus dense que celui observé dans l'expérience 6 (Figure 40b). L'absence de carbone prouve qu'il ne s'agit pas de carbonates, mais plus certainement de serpentine. Par ailleurs, la microstructure planaire de ces cristaux indique qu'il s'agit plus spécifiquement de lizardite.

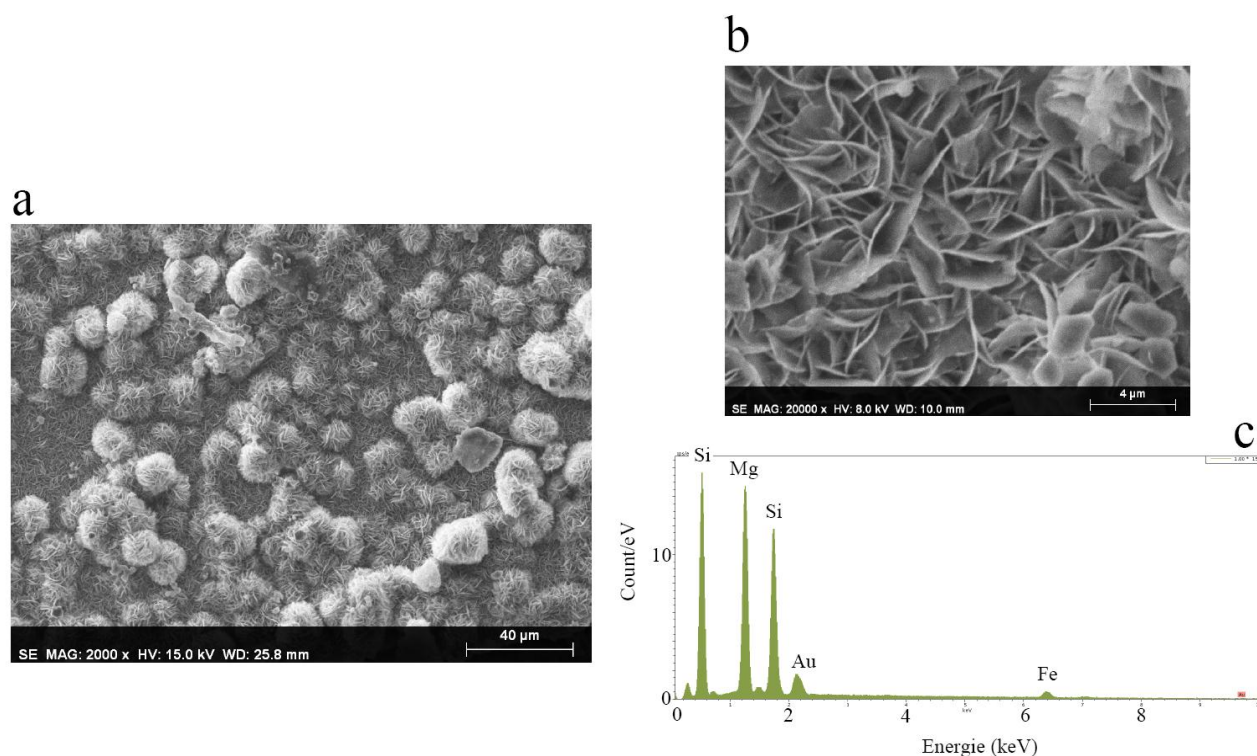


Figure 40 : Images en électrons secondaires, réalisées sur la partie 1 de la capsule, et montrant les nodules (a) couverts par des cristaux de lizardite (b). (c) Spectre EDS acquis sur la serpentine.

Des spectres EDX ont été acquis avec une taille de faisceau inférieure au micromètre. En accord avec une faible concentration en fer dans cette partie de la capsule ( $\sim 1$  wt% par  $\mu$ -XRF), les spectres EDS (Figure 40c) ne révèlent pas de concentrations particulièrement élevées en fer dans la serpentine. Si les magnétites ne sont pas observées sur les images en électrons secondaires (Figure 40a,b), elles sont cependant rendues visibles par l'acquisition d'image en électrons rétrodiffusés (Figure 41). Il est donc probable que l'essentiel du fer soit incorporé dans les cristaux de magnétite et que la serpentine soit très fortement magnésienne.

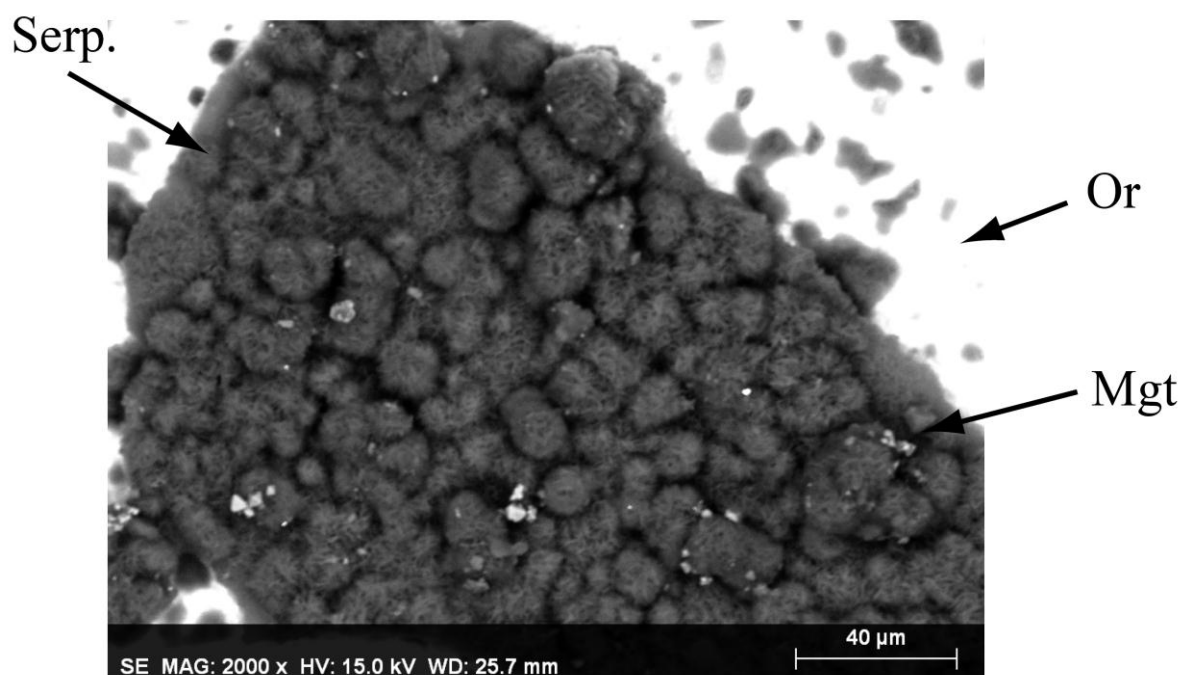
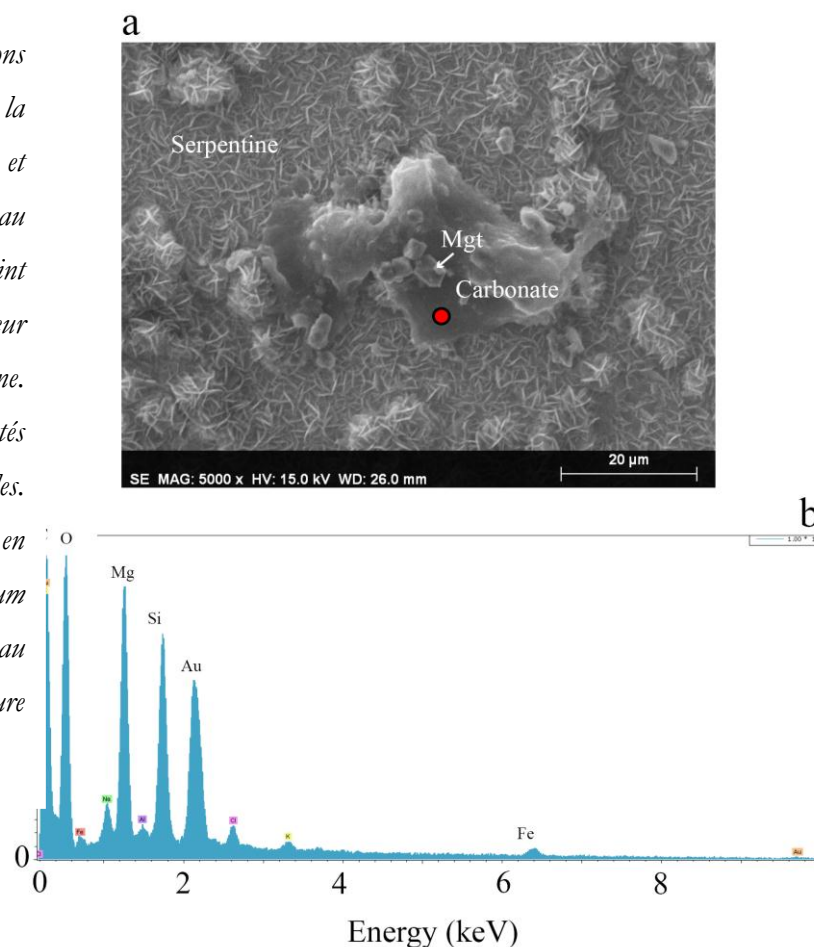


Figure 41 : Image en électrons rétrodiffusés révélant la présence d'oxydes de fer (gris clairs) inclus au sein de nodules de serpentine (gris foncé). Notez que le fond de la capsule apparaît en blanc en raison du numéro atomique élevé de l'or.

La partie 2 est très différente puisqu'elle se caractérise par une concentration très élevée en calcium ( $\sim 20$  wt%) par rapport à la lherzolite de départ ( $\sim 2$  wt%, Xu et al., 1998). Dans un même temps, les concentrations en fer augmentent en accord avec la présence de nombreux grains de magnétite (mention « Mgt » sur Figure 41). Observés au MEB, ces dépôts ont une surface lisse et ils ne forment plus les nodules rencontrés sur la croix n°1. En réalité, les images de haute résolution indiquent qu'il s'agit à nouveau de cristaux de lizardite (Figure 42a). Des zones avec des textures moins découpées ont également été observées. Les spectres EDS effectués sur celles-ci affichent des pics élevés en carbone (centre de la Figure 42a). Il s'agit d'agrégats de carbonates, vraisemblablement mal cristallisés. D'un point de vue chimique, ces carbonates constituent une solution solide située entre les pôles purs de la magnésite et de la calcite, suivant la teneur en calcium.

Figure 42 : (a) Image en électrons secondaires de la partie 2 de la capsule. Des amas carbonatés et mal cristallisés sont observés au milieu de la serpentine (point rouge) et sont détectables par leur haute concentration en carbone. Des cristaux de magnétites (notés « Mgt ») sont également visibles. (b) Spectre EDS mesurant, en partie, un carbonate de magnésium (peut-être de la magnésite) au niveau du point rouge sur la figure a.



Enfin, sur la partie la plus froide des dépôts (croix n° 3), les images MEB témoignent de la présence de nombreux oxydes de fer. Ce résultat est en accord avec l'expérience 6 et est lié à la diminution de la solubilité du fer avec la diminution de la température. Cette zone est également parsemée d'agrégats silicatés et mal cristallisés qui ne sont pas enrichis en carbone et qui correspondent probablement à de la « proto-serpentine ».





Figure 43 : Image MEB en électrons secondaires montrant un amas de magnétite à la surface de « proto-serpentine ».

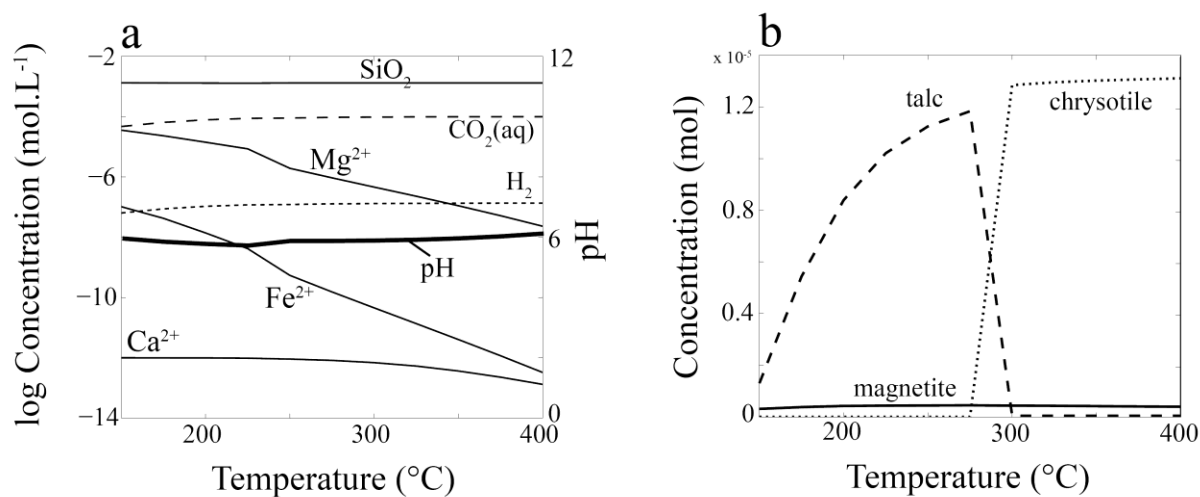


Figure 44 : Modèle numérique calculé à l'équilibre et montrant l'évolution de la concentration des éléments en solution (a) et des phases minérales (b) en fonction de la température.

Globalement, cette expérience confirme les résultats obtenus dans les expériences 5 et 6 : la serpentine cristallise préférentiellement au point chaud alors que les oxydes se retrouvent à plus basse température. Encore une fois, cette succession minérales peut être attribuée à la fois au

gradient thermique et au découplage temporel de cristallisation entre serpentine et magnétite. En revanche, la modèle numérique présenté dans la Fig. 44 ne permet pas de simuler parfaitement notre expérience puisque les calculs menés à l'équilibre thermodynamique ne font pas apparaître les carbonates. Il est donc possible que les phases carbonatées observées soient métastables. De plus, en raison d'une solubilité légèrement plus faible du  $\text{SiO}_2$  à basse température (difficilement visible sur le graphique en raison de l'échelle logarithmique), *ARXIM* prévoit l'apparition de talc (plutôt que de la serpentine) et ce n'est pas ce que nous observons. L'apport de carbone ne permet pas ici de produire de grandes quantités de méthane puisque celles modélisées sont très faibles ( $\log a_{\text{CH}_4} < -20$ ) et ne sont donc pas représentées sur la figure 44a.

En conclusion et comme nous l'attendions, l'ajout de  $\text{CO}_2$  permet de cristalliser quelques carbonates. Nous en concluons que la majeure partie du carbone apporté au système se trouve sous forme dissoute. Paradoxalement, le carbone en solution doit acidifier la solution et limiter, par la même occasion, une plus grande cristallisation de carbonates. D'un autre côté, ces bas pH pourraient favoriser le processus de serpentinitisation en dissolvant plus rapidement les minéraux ferromagnésiens. C'est probablement pour cela que les cristaux de lizardite sont plus développés que dans l'expérience n°6. Replacé dans le contexte naturel, ces effets pourraient n'avoir qu'un impact limité car le carbone d'origine magmatique est logiquement injecté dans la partie inférieure de la boucle hydrothermale, et n'est donc présent en solution que durant le trajet « rétrograde ». Si l'on considère une remontée adiabatique des fluides hydrothermaux, cet effet catalyseur doit donc être très réduit dans le temps.

Cette expérience montre que l'apport de carbone accélère la cinétique d'altération de la péridotite. Les dépôts observés dans cette capsule sont ainsi plus développés et mieux cristallisés que ceux précédemment observés sous atmosphère « air ». Parallèlement, la cristallisation de carbonates reste assez limitée, ce qui prouve que le carbone est principalement resté en solution, peut-être sous la forme d'hydrocarbures. Enfin, si l'on considère que les fluides remontent de manière adiabatique, le trajet « rétrograde » et donc les réactions de Fischer-Tropsch devraient être très limitées dans le temps.

## 8) EXPÉRIENCE 8 : SERPENTINISATION D'UNE PÉRIDOTITE SOUS FORME DE FRAGMENTS

Jusqu'à présent, les processus d'altération ont été contraints sur des roches finement broyées dans le but de maximiser les surfaces de réactions, et ainsi d'accélérer la vitesse de serpentinisation. Évidemment, les roches de la croûte océanique ne se présentent pas sous forme de poudre et les processus physico-chimiques mesurés sur nos échantillons expérimentaux, notamment la cinétique réactionnelle et les vitesses de percolation des fluides, doivent nécessairement être réévalués pour s'appliquer aux conditions naturelles. Si de nombreuses études ont permis de caractériser les serpentinites océaniques (Aumento et Loubat, 1971 ; Wicks et Whittaker, 1977 ; Prichard, 1979 ; Dilek et al., 1997 ; Stamoudi, 2002 ; Andréani et al., 2007, 2008), aucune étude expérimentale n'a pour l'instant déterminé à la fois 1) la cinétique de cristallisation sur une roche non broyée, 2) le mode de cristallisation de la serpentine lors des premiers stades d'altération, et 3) l'évolution spatiale de la spéciation du fer dans les veines nouvellement formées. Pour cela, nous avons expérimentalement altéré des fragments centimétriques et cubiques de lherzolite dans un autoclave à gros volume. Ces cubes ont été récupérés après différents temps d'altération : de 15 à 84 jours. L'étude de ces fragments altérés fait l'objet de deux parties, dont la première est présentée sous la forme d'un article.

### 4.1) Estimation de la taille d'un réseau hydrothermal à partir de la cinétique de réaction

*Résumé étendu de l'article 3 en préparation (à soumettre dans Contribution to Mineralogy and Petrology) :*  
La première partie constitue une étude cinétique de la serpentinisation dans une roche non broyée. Les cubes expérimentaux présentent des bordures altérées et de couleur brune, alors que leurs cœurs sont constitués de péridotite saine, de couleur verte.



Figure 45 : Évolution de l'état de surface des fragments en fonction du nombre de jours d'altération.

Malgré un important changement de couleur (Figure 45), la zone altérée n'est que partiellement serpentinisée. Celle-ci est en réalité constituée d'un réseau plus ou moins développé de veines de serpentine localisées aux joints de grains, entre les olivines et les pyroxènes, observable sur une coupe médiane de chaque cube. Ainsi, deux paramètres ont été précisément mesurés sur chaque échantillon.

1. Le premier correspond à la largeur de la zone partiellement serpentinisée, qui est mesurée depuis les bords du fragment. Calculé sur chaque échantillon, ce paramètre nous donne la vitesse d'avancée du front de serpentinitisation dans une roche naturelle. La vitesse calculée dans cette expérience est de  $3,8 \text{ cm.an}^{-1}$  (longueur « a » dans la figure 46).

2. Le second paramètre est le pourcentage de la surface serpentinisée dans la zone partiellement altérée. Cette surface est calculée dans une zone bien définie, entre le bord de l'échantillon et la limite du front d'altération (rectangle gris sur Figure 46). Pour réaliser ce calcul, nous avons défini la surface couverte par les veines. Pour cela, les images acquises en microscopie sur des lames minces ont été digitalisées, puis numériquement traitées pour définir le pourcentage de surface correspondant à de la serpentine nouvellement formée. Par extrapolation tridimensionnel (le long d'un plan de faille par exemple), cette surface peut être traduite en volume serpentinsé pour chaque échantillon. Nous obtenons ainsi l'évolution du degré d'altération au cours du temps. Il résulte que le volume serpentinsé augmente de 33 wt% par an sur une épaisseur de 3,8 cm.

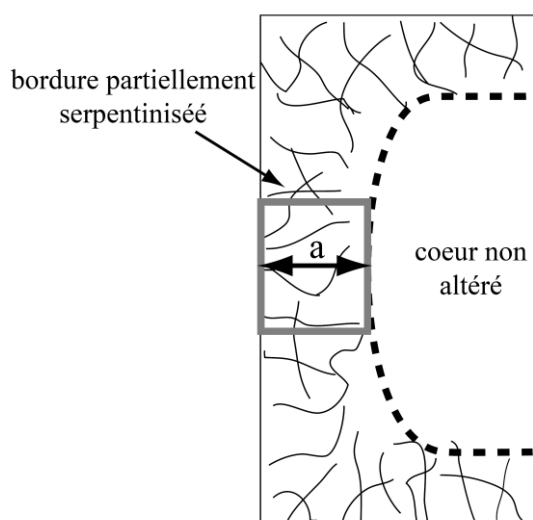


Figure 46 : Schéma simplifié représentant l'altération observée dans les échantillons. Le premier paramètre « profondeur d'altération » est indiqué par la lettre « a ». Le paramètre « surface serpentinisée » est calculé dans le rectangle gris.

À l'aide de ces deux paramètres expérimentaux, nous avons construit deux modèles numériques qui permettent de contraindre, au premier ordre, les processus de croissance d'un système hydrothermal : soit par densification du réseau au cours du temps (Fig. 47), soit par extension du réseau avec une égale densité de fracture.

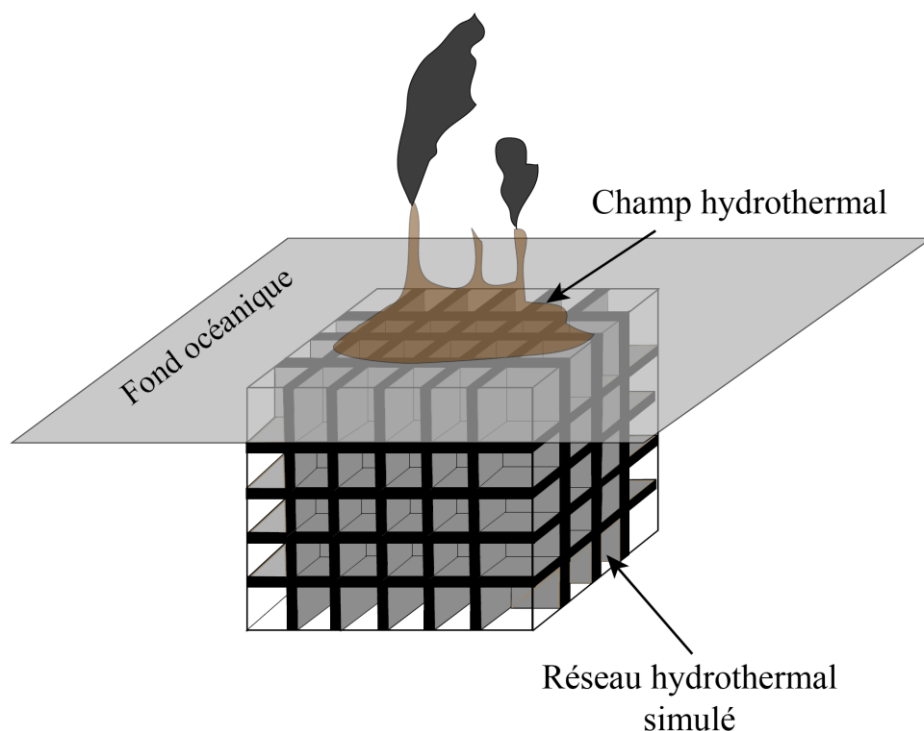


Figure 47 : Représentation schématique du réseau hydrothermal simulé dans cette étude.

En intégrant les deux paramètres définis plus hauts dans le premier modèle, il est possible de calculer un volume serpentinisé en fonction 1) du temps et 2) de la maille utilisée. Le modèle permet alors de définir, en fonction du temps, l'évolution la densité de fracturation (ou la taille de maille) dans un cube de péridotite de volume fixe. Les volumes serpentinisés au cours du temps sur Rainbow ont été comparés à ce modèle. Ces derniers ont été estimés en couplant les données de notre première expérience avec les flux d'hydrogène mesurés sur Rainbow (Charlou et al., 2002). Il en résulte que la maille calculée est trop importante (80 m) par rapport à celles que l'on devrait attendre pour assurer la pérennité de la circulation hydrothermale (1-10m, Lister, 1980).

À l'aide de nos paramètres cinétiques, nous avons donc calculé le nombre de  $\text{m}^3$  de roches partiellement altérés qui sont nécessaires à la production d'hydrogène mesurée, à chaque instant  $t$ , sur les fumeurs. En considérant à la fois les contraintes de températures vis-à-vis de la cinétique de serpentinisation, mais aussi le gradient thermique estimé dans le contexte de dorsale lente,

nous avons estimé que le réseau hydrothermal se situait autour de 2 km de profondeur et avait une épaisseur moyenne de 1 km. Nous avons donc considéré que le réseau hydrothermal s'étendait au cours du temps en prenant la forme d'un cylindre haut de 1 km. Après 10 000ans de fonctionnement, le réseau hydrothermal du site Rainbow représente ainsi un cylindre de 2 km de diamètre très essentiellement composé de péridotite entièrement altérée. La partie partiellement altérée contribuant à la production d'hydrogène constitue une fine enveloppe cylindrique de moins d'un mètre d'épaisseur. On en conclut que la production d'hydrogène sur ce site devrait être effective à une distance minimale de 1 km par rapport au champ de fumeurs.



**Experimental alteration of centimetric fragments of peridotite at 300°C/300 bar**

Marcaillou C.<sup>a</sup>, Vidal O.<sup>a</sup>, Muñoz M.<sup>a</sup>, Parra T.<sup>b</sup>, Guillot S.<sup>a</sup>

<sup>a</sup>LGCA-OSUG, UMR 5025, Université Joseph Fourier, Grenoble, France.

<sup>b</sup>Geology-Geochemistry-Geophysics Division, IFP, BP311, 92506 Rueil-Malmaison, France.

Corresponding author:

E-mail address: [marcaillou.clement@gmail.com](mailto:marcaillou.clement@gmail.com)

Present address: Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines, Maison des geosciences, boîte  
poste 53, 38041 Grenoble Cedex 9.

Phone number: +33 (0)4 76 51 40 60

Fax number: +33 (0)4 76 51 40 58



**Abstract**

The size of the ultramafic hydrothermal fields at mid oceanic ridges remains mainly unknown because drilling and seismic data are sparse, and because the rate of serpentinization in natural settings is poorly constrained. The rate of serpentinization of compacted peridotite fragments was constrained in high volume autoclaves, for time duration ranging from 1 to 84 days, at 300°C, 300 bar. The degree and rate of serpentinization were constrained by a numerical treatment based on the acquisition of microscopic images on thin sections. The serpentinization front progressed from the rim to the center of the fragments at a rate of 4 cm.year<sup>-1</sup>, and the amount of serpentine increased by 33 vol% per year into this front. These two fundamental parameters were then incorporated in a 3D-kinetic model to estimate the volume of the hydrothermal network.

Since the serpentinization process mostly occur in the 200°C-range of temperature (200-400°C), we assume that hydrothermal network has a cylindrical shape with a maximal height of 1100 m according to the thermal gradient inferred in such context (175°C.km<sup>-1</sup>). In the case of Rainbow, the actual hydrothermal network represents a cylinder having a diameter close to 2 km. In parallel, the volume of rock in which serpentinization permanently occurs to ensure the constant production of hydrogen only constitutes a small part of this hydrothermal network at the present time, and can be represented as a thin sheath (< 1 m) surrounded a large inactive core of serpentinite. We conclude that the production of hydrocarbons nowadays happens at 1 km (at less) from the active vent field.

## 1. Introduction

Deep lithospheric ultramafic rocks along low-spread mid-oceanic ridges are exposed to aqueous alteration at 200-400°C, which leads to the crystallization of magnesium-rich serpentine and iron oxides (Wicks and Whittaker, 1977; Bach et al., 2006, Paulick et al., 2006; Marques et al., 2006, Andreani et al., 2007, 2008 ; Epp & Suyenaga, 1978 ; O'Hanley and Wicks, 1995 ; Früh-Green et al., 1996 ; Agrinier and Cannat, 1997 ; Mével, 2003). Serpentinization induces a strong modification of the rheology and magnetization (e.g., Escartin et al., 1997, Oufi et al., 2002), petrophysic (e.g., Christensen, 1972; Carlson and Miller, 1997; Miller and Christensen, 1997) and chemical (e.g., Janecky and Seyfried, 1986) properties of the oceanic lithosphere. The process of serpentinization at low-spread mid oceanic is also a source of hydrogen and hydrocarbon-rich fluids that are used by primitive microbial activity at hydrothermal vents (Janecky and Seyfried, 1986; Charlou et al., 1998; Holm and Charlou, 2001; Kelley et al., 2001), and which are central to a hypothesis positing that life emerged at an alkaline hydrothermal vent (Früh-Green et al., 2004; Konn et al., 2006; Martin and Russel, 2007; Russel et al., 2010, Lang et al., 2010). During serpentinization, hydrogen is generated by the reduction of water into molecular hydrogen that accompanied the oxidation of  $\text{Fe}^{2+}$  contained in primary olivines into  $\text{Fe}^{3+}$  incorporated mainly into secondary magnetite (Moody, 1976a ; Moody, 1976b ; Frost, 1985; Janecky and Seyfried, 1986, Bach et al., 2006) and to some extent into serpentine (Seyfried et al., 2007, Marcaillou et al. (submitted)).

Numerous experimental simulations of serpentinization have been conducted over the last two decades (Seyfried and Dibble, 1980 ; Berndt et al., 1996 ; Wetzel and Shock, 2000 ; Allen and Seyfried, 2003 ; Seyfried et al., 2007), which all show that olivine breakdown and serpentine growth is a very fast process. The experimental results of Marcaillou et al. (2011 and submitted) showed that 80 vol% of a natural lherzolite is serpentinized after ~150 days between 250 and 350°C, 30 bars, and a water-to-rock ratio equal to 1. These results are consistent with the kinetic laws available in the literature (Martin and Fyfe, 1970 ; Rudge et al., 2010 ; Marcaillou et al., 2011). However, the above-mentioned experimental studies were conducted with extremely thin powdered natural rocks with a high reactive surface, which greatly enhances the rate of alteration. The rate of serpentinization of compact natural rocks can be very different. The paucity of seismic data and drilling on Rainbow limits our ability to precisely estimate the volumes of serpentinized rock formed per time unit at the crustal scale (Canales et al., 2004 ; Blackman et al., 2009 ; Collins et al., 2009). Extensive serpentinization (<50%) detected by seismic velocity profile occurs where an open system of hydrothermal circulation operates, but the early 5 to 30% serpentinization between the seismic Moho and about 4 km that occurs in the absence of hydrothermal circulation is not detectable. This

early serpentinization is believed to be a fast process ( $<2000$  years, Andreani et al., 2007), but the lack of reliable experimental data on rock fragments hampers any reliable estimates of its rate and the volumes of serpentine generated with time remains unknown. Not only the kinetics but also the physico-chemical processes involved in the serpentinization of natural ultramafic rocks is different from that observed during the experimental alteration of powdered peridotite. It follows that the modalities of serpentinization and the evolution of the mineral composition (in particular the iron concentration and speciation) as a function of time remains poorly constrained.

In order to improve our knowledge of the serpentinization process under more realistic conditions than those corresponding to the experimental studies using powdered peridotite, we have conducted an experimental alteration on centimetric rock fragments at  $300^{\circ}\text{C}$ , 300 bar, from 1 to 84 days. The first goal of this study was to quantify the progress of serpentinization through a compacted peridotite. The alteration width was measured for each alteration time, from the edges to the core of the fragments. The experimental results were used to perform a diffusion-like model with the aim to constrain at a first order the size and the 3D-geometry of the hydrothermal network in natural context.

## 2. Experimental method

*Experimental* – Following Marcaillou et al. (2011 and submitted), the experiments were conducted with a fresh spinel-lherzolite sampled from xenoliths at Borée (Massif Central, France), which has been studied in details by Leggo and Hutchison (1968), Mercier and Nicolas, (1975) and Xu et al. (1998). It is composed of 65 vol% olivine, 30 vol% pyroxene and 5 vol% of spinel.

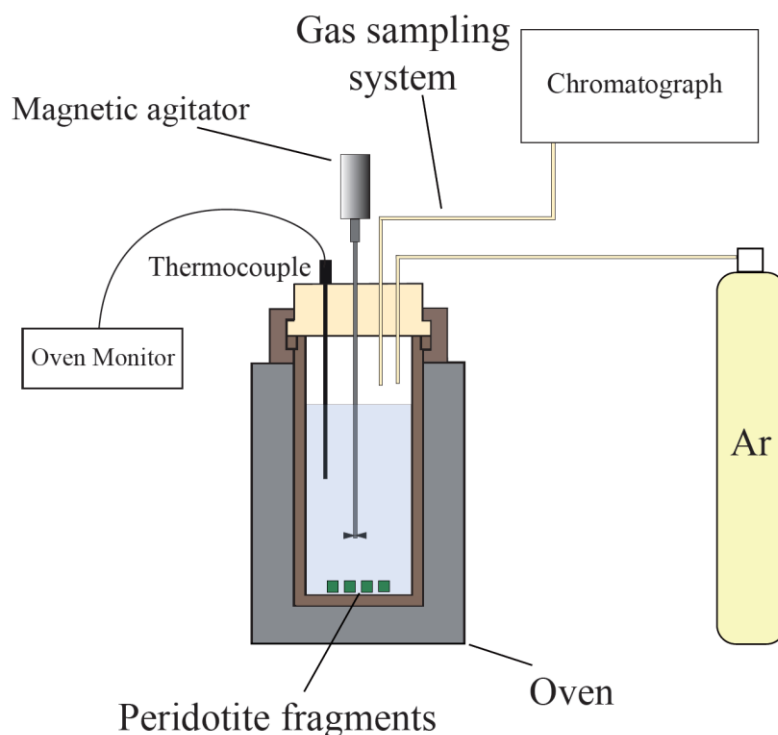


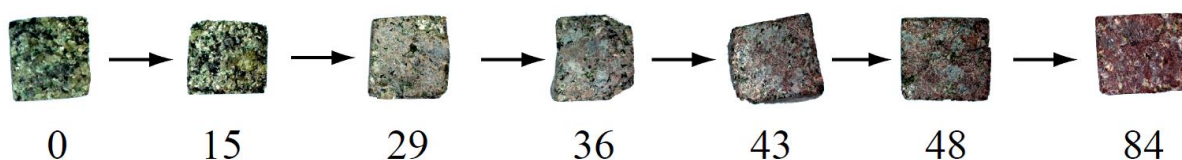
Figure C1: Diagram representing the high volume autoclave used in this study.

The experiments were conducted with 15\*15\*15 mm rock cubes cut in the freshest part of the rock. Six experiments were realized at 300°C and 300 bar for different time durations with two rock fragments placed in a 0.25 L hastelloy PARR autoclave with 200 mL distilled water (Fig. C1). The setting pressure, measured with a pressure gauge, was adjusted at the beginning of the experiment by pumping neutral gas (Argon) into the autoclave. The temperature was measured with two thermocouples located at the top and at 4 cm above the bottom of the autoclave. The setting temperature of liquid was controlled to  $\pm 1^\circ\text{C}$  by a thermocouple located 4 cm above the bottom of the autoclave. The cumulative uncertainties on pressure and temperature are  $\sim 5^\circ\text{C}$  and  $\sim 15$  bar, respectively. In order to quantify the rate of serpentinization, six runs were made for 15, 29, 36, 43, 48 and 84 days. At the end of the experiment, the autoclave was cooled at ambient temperature in

half an hour, the rock fragment were collected and dried in a sterilizer at 50°C for two hours, and impregnated with epoxy. The fragments were then cut in two pieces and 80 µm-thin sections were prepared.

### 3. Experimental Results

Optical microscopy - The colour of the sample surfaces evolves from the greenish fresh peridotite for the short time experiments to red-brownish after 84 days of alteration (Fig. C2).

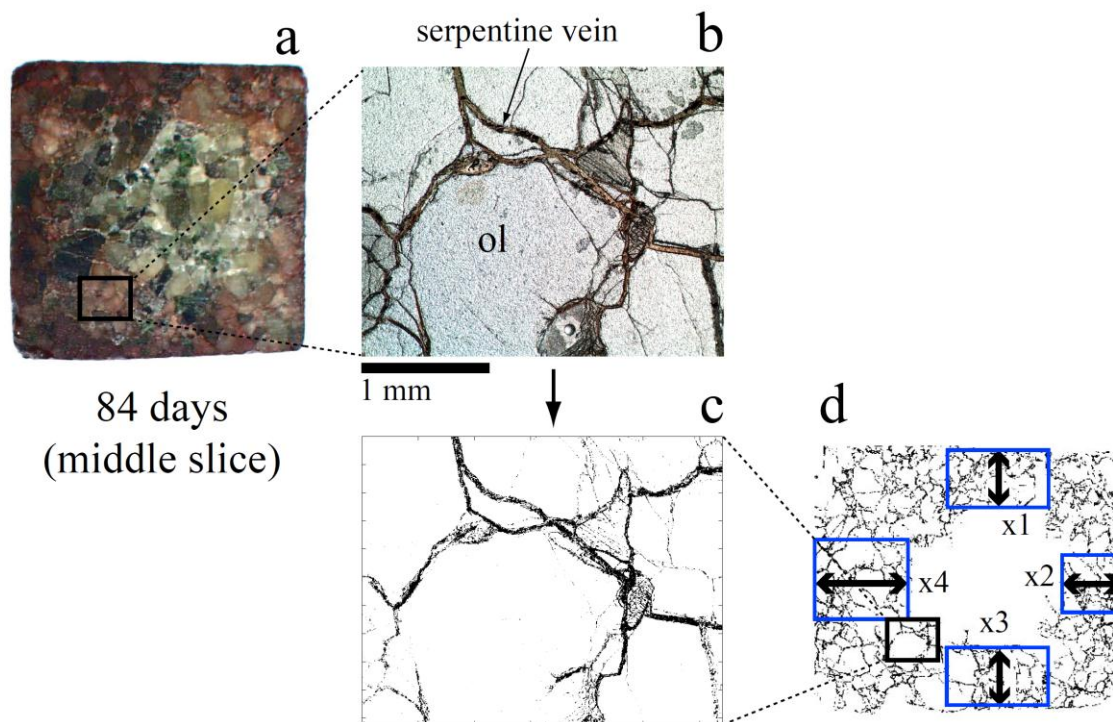


*Figure C2: Picture displaying the evolution of the surface colour as a function of the alteration degree, from fresh peridotite (left) to the most altered sample (right). The duration of the experiment is indicated in days below each fragment.*

Similar variations of colour were observed from the core (green) to rim (brown) of the fragment after 84 days (Fig. C3a). Thin veins of serpentine were observed to develop at the grain boundaries (Fig. C3b) of all fragments for run durations longer than 15 days. These veins have an isotropic aspect with homogeneous brown colour in natural light and black colour in cross-polarized light, and they contain aggregates of black oxides grains (Fig. C3b) at their walls. These features are similar to those of the early V1 veins defined by Andreani et al. (2007) in natural rocks. The veins do not exceed 80  $\mu\text{m}$  in thickness and they are often empty in their centre. In that case, the serpentine may present undulated/folded structures, which possibly results from the shearing of olivine grains during serpentine growth (Fig. C4).

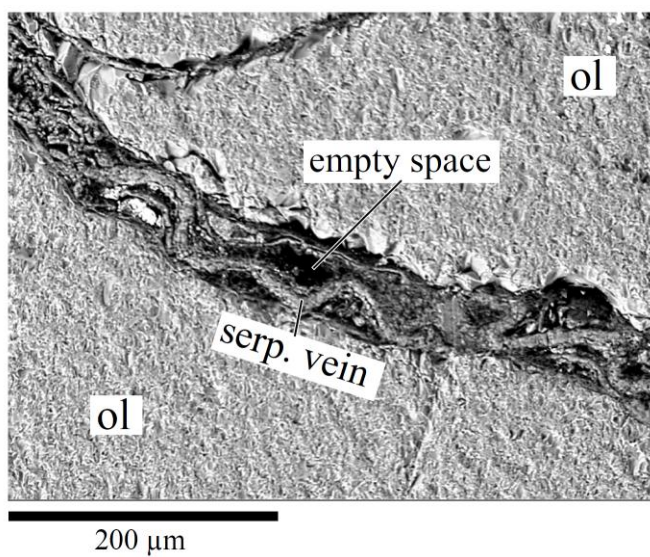
The intergranular network of serpentine veins with a brownish color compared to the fresh olivine and pyroxens was contoured from digitalized optical micrograph of the thin sections prepared from the rock fragments of the  $> 36$  days experiments (Fig. C3c). For the shorter time duration experiments, the low degree of serpentinization does not allow one to quantify the network with enough precision. Four depths of penetration of the serpentine veins were then measured from each border toward the center of the rock cubes (see black arrows on Fig. C3d: x1, x2, x3, and x4) and an average “alteration width” was estimated.

## 1. microscopic imagery



## 2. Numerical treatment → serpentinized area

Figure C3: (a) Section of the sample altered during 84 days. Borders appear as brown in agreement with the crystallization of serpentine. (b) Microscope image obtained in LPnA on the altered part of the sample, displaying the serpentine network at grain joints. (c) Numerical treatment permitting to extract the pixel corresponding to serpentine. (d) Measured of the front progress ( $\times 1$ ,  $\times 2$ ,  $\times 3$ , and  $\times 4$ ) and the area serpentinized (blue boxes) for the altered sample.



The serpentinized area comprised between the outer rim of the fragments and the inner position of the veining front was determined in four areas located at the edges of the fragments (see blue rectangles on Fig. C3d).

Figure C4: A folded vein of serpentine stucked between two olivine grains, seen in back scattering electron microscopy.

The abundance of serpentine from the rim to the centre of the fragments was estimated from the number of serpentine pixels in the rectangle AB shown in Fig. C5a.

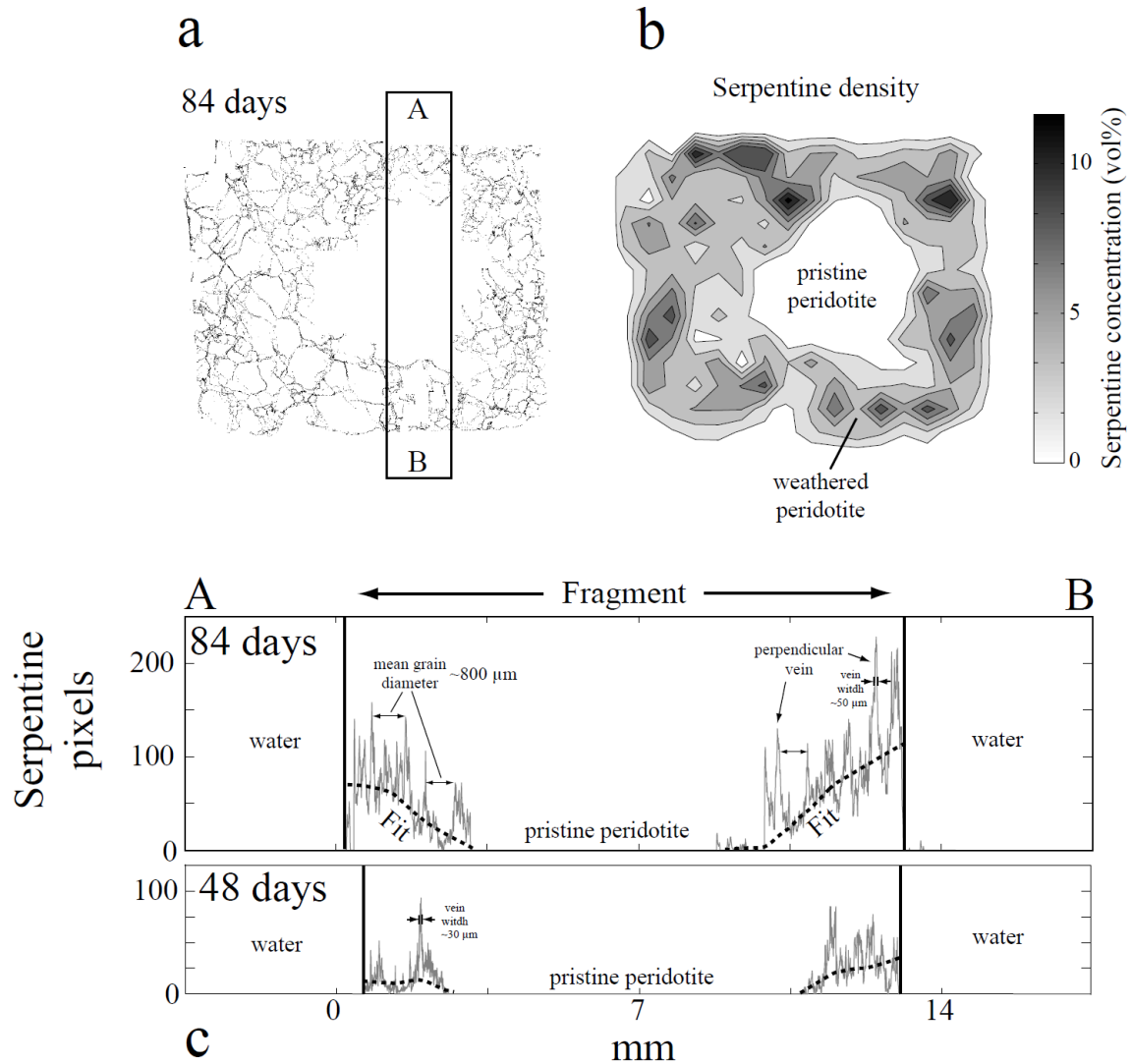


Figure C5: (a) Serpentinized network in the most altered sample. AB corresponds to the profile displayed below (c). (b) Serpentine density map showing permitting to identify the vein distribution. (c) Profiles, in number of pixel, obtained on the 84 and 48 days samples. The dotted line represents a 50% weighed fit.

The percentage of serpentine was numerically calculated and represents the ratio between the number of pixels corresponding to serpentine and the full number of pixel in the rectangle. Results are shown for the 48 and 84 days experiments in Fig. C5c. The sharp peaks correspond to the veins at the grain boundaries oriented perpendicularly to the profile, which have an average width of about 50 μm. The distance between the main peaks corresponds to the diameter of the initial olivine and pyroxene (~800μm). This distance does not seem to change significantly along the profile, which indicates the lack of grain fracturing and the restriction of serpentine veins at the grain boundaries. To better visualise the evolution of the serpentine amount, the concentration profiles were fitted by



weighted functions (bold dotted curves). The fits indicate a main concentration trend which globally decreases toward the unaltered core, in agreement with the numerical simulations performed by Rudge et al. (2010). Both the serpentine concentration and width of the alteration front increase from the 48 to 84 days. As the density of the vein network does not increase as a function of time (no fracturing), the increase of the serpentine amount is balanced by the widening of the veins (from  $\sim 30 \mu\text{m}$  at 48 days to  $\sim 50 \mu\text{m}$  at 84 days).

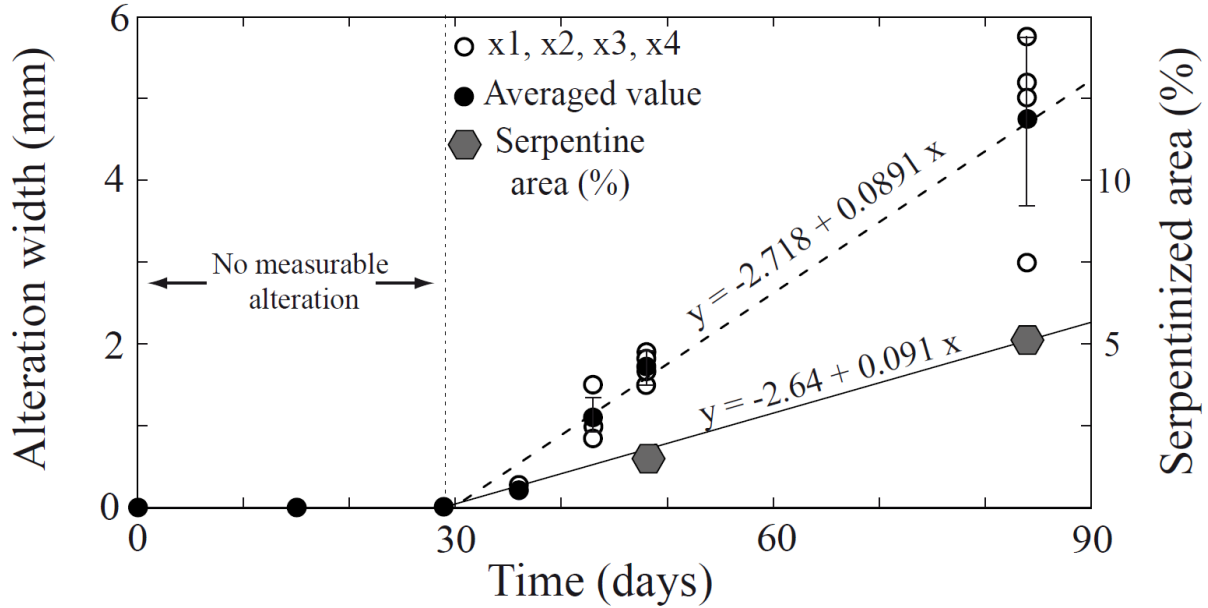


Figure C6: Diagram displaying the front width (full and empty circles) and the serpentine area (gray diamonds) calculated in blue boxes, as a function of the alteration time.

After a first period (0-30 days) during which the veins do not penetrate into the compacted rock, the width of the alteration front (aw) increased linearly as a function of time (black full circles in Fig. C6) and reaches almost 6mm-depth after 84 days:

$$aw(t) = -2.718 + 0.0891 \cdot t \quad (R^2 = 0.9938) \quad (\text{Eq. C1})$$

where  $t$  is the run time duration in day. This relation predicts that the vein propagation in peridotite at  $300^\circ\text{C}$  and 300 bars is about  $3.8 \text{ cm} \cdot \text{year}^{-1}$ . The serpentinized area in the boxes displayed in Fig. C3d also increased linearly with time, and reached  $5.036 \pm 0.5 \%$  for the 84 days sample:

$$sa(t) = -2.78 + 0.0926 \cdot t \quad (R^2 = 0.997) \quad (\text{Eq. C2})$$

The relation (2) predicts that after 100 days, 6.5% of the rock surface is occupied by serpentine. Considering that the water/rock interface is a fault plan, the relative volume of serpentine in the altered edge of the rock fragment equals the relative surface measured in 2D (see sketch in Fig. C7).

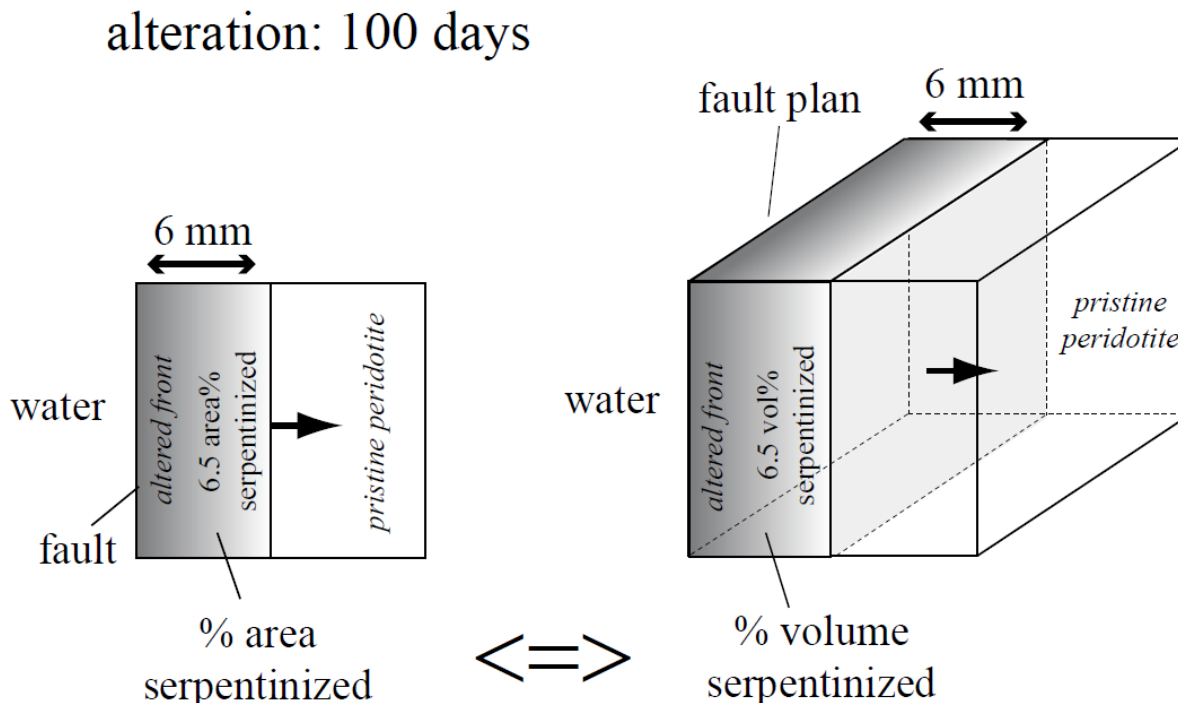


Figure C7: Sketch representing the serpentinized front in a 2D plan and 3D block diagram. The percentage of serpentinized volume is equal to the percentage of serpentinized area.

The molar volume of serpentine (five anhydrous oxygen basis) and olivine (four oxygen basis) are 44 and 53  $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectively. Assuming that the fresh sample was made of 100% olivine, the amount of serpentine after 100 days predicted by (2) is limited to about 5 mol%. After 100 days experiments at the same P-T conditions but using a 1  $\mu\text{m}$  grain size powder of lherzolite, Marcaillou et al. (2011) showed that more than 60 mol% of the initial olivine was replaced by serpentine. The same extend of reaction is predicted by the kinetic law of Rudge et al. (2010) for a water/rock ratio, temperature conditions and a grain size similar to those of Marcaillou et al. (2011, and submitted) experiments. The amount of serpentine calculated with the kinetic law of Rudge et al. (2010) for the average 800  $\mu\text{m}$  grain size used in the present experiments is lower (1.8 mol%) than the value determined experimentally (5 mol%). The amount of serpentine calculated as a function of time with the size-dependant kinetic model of Rudge et al. (2010) is compared to that obtained with Eq. 2 in Fig. C8 (see appendix B).

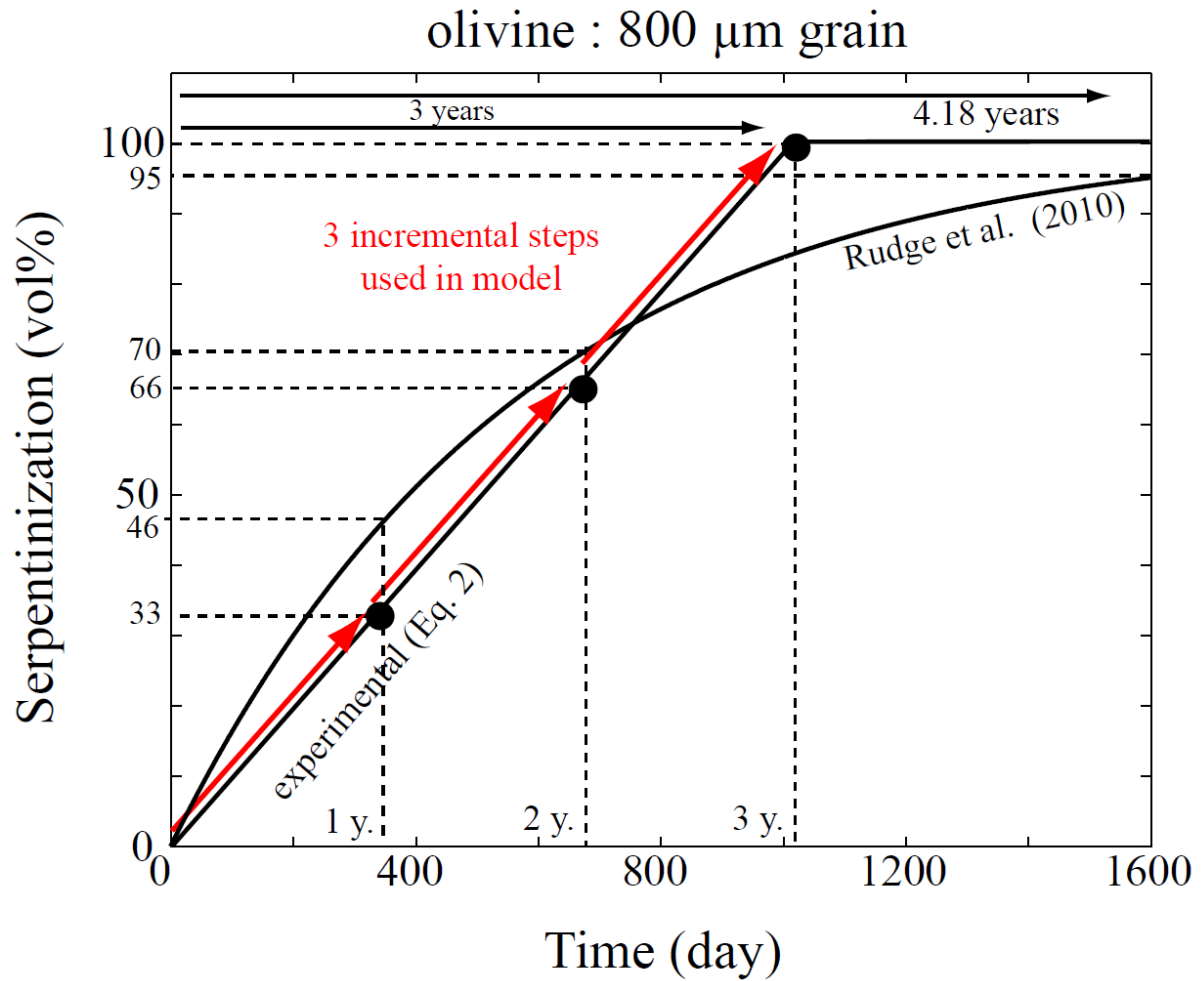


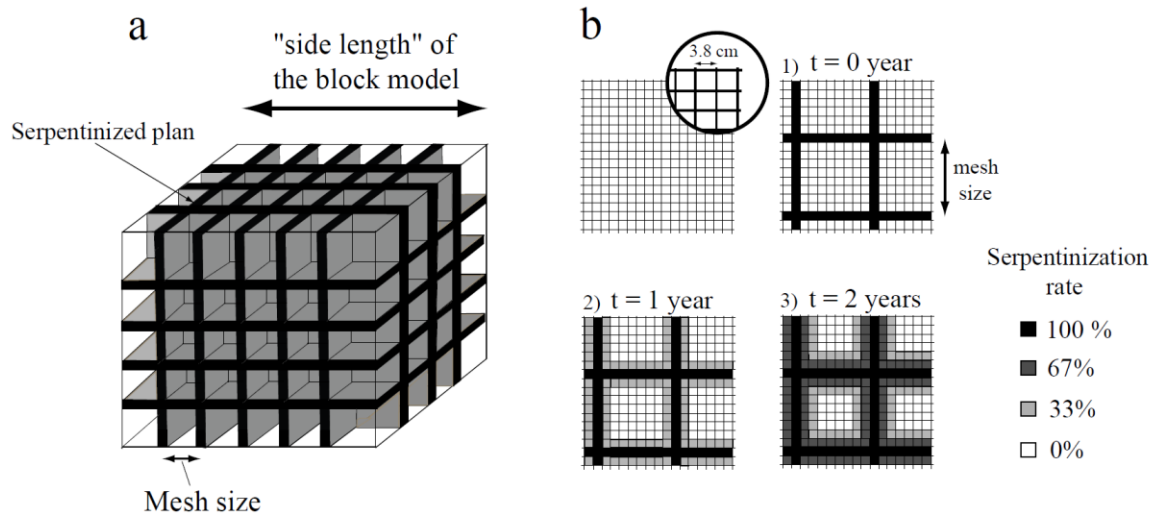
Figure C8: Numerical alteration of a 800  $\mu\text{m}$ -size olivine grain using the relation defined by Rudge et al. (2010) (curve), and our experimental data (dotted line). For convenience, we used the linear trend defined in Eq. 2 with our experimental data.

The time required to serpentinize a 800  $\mu\text{m}$  diameter olivine grain at 95 mol% is quite similar in both cases (4.18 years or 2.9 years). Serpentinization of natural olivine is therefore a very fast process, and the kinetic parameters derived from the experiments (Eq. C1 and C2) can be used to estimate the time required to serpentinize peridotite rocks in natural settings, which is the scope of the following section.

#### 4. Modeling

Two numerical models were carried out in order to constrain the geometries and the size of the hydrothermal network of the natural hydrothermal site Rainbow. The two kinetic parameters derived from the experimental data (equations C1 and C2) at a micrometric scale were implemented in a metric or kilometric scale model and the amount of serpentine as well as the amount of hydrogen produced during the aqueous alteration of peridotite were estimated and compared with the present day flux of hydrogen measured at the hydrothermal vents of Rainbow (see appendix A). This flux of hydrogen measured at an interval of 10 years is constant (Charlou et al., 2002 ; Schmidt et al., 2007). Assuming that the flux of hydrogen at Rainbow is constant over longer periods, the volume of serpentine generated in hydrothermal network should increase linearly with time. The Rainbow site has been dated to be about 10,000 years old using the  $^{230}\text{Th}/\text{U}$  measurement performed on the massive sulfide deposits collected around the active vents (Kuznetsov et al., 2006). The volume of serpentine produced during this period of 10000 years is  $1.7 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ , (see figure CA in appendix A).

*Estimation of the variation of the fracturation network with time at constant volume of peridotite: Model I* – In the first simulation, the volume of serpentine produced over 10000 years, assuming that the present day flux of hydrogen is constant over time ( $1.7 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ ) was represented as a cube of 1200 m side-length a cubic volume (1200 m side length). This volume of initially of fresh peridotite was assumed to be cut by a cubic mesh of fractures through which water can freely circulate (see Fig. C9a). The volume of serpentine generated with time was calculated for a variable averaging spacing between fractures. The starting cube of pristine peridotite was discretized into elementary cubic volumes (called “voxels” in the following) having a side-length of 3.8 cm, which corresponds to the propagation distance of the serpentinization from the fractures toward the fresh peridotite in one year (Eq. C1). The serpentinization front moves thus at a rate of 1 voxel/year (see sketches in Fig. C9b). The amount of serpentine generated with time in the altered zone (in the voxels located at the moving serpentinization front) was assumed to be 33 vol% each year, as determined experimentally (see Eq. C2, and Figure C8). This increase of serpentine occurs thus in the three pixels that separate the fresh (white voxels in Fig. C9b,c) from the completely serpentinized peridotite (black voxels in Fig. C9b,c). The error introduced by neglecting the variation of grain size with time (use of Eq. C1) is depicted on Fig. C9c, which shows a snap shot of the modelled progress of serpentinization at 10 years. The calculation was made using either Eq. C2 (left) or the grain size dependant kinetic law of Rudge et al. (2010) (Fig. C9c right).



**c** Comparison between our experiment and the rudge model

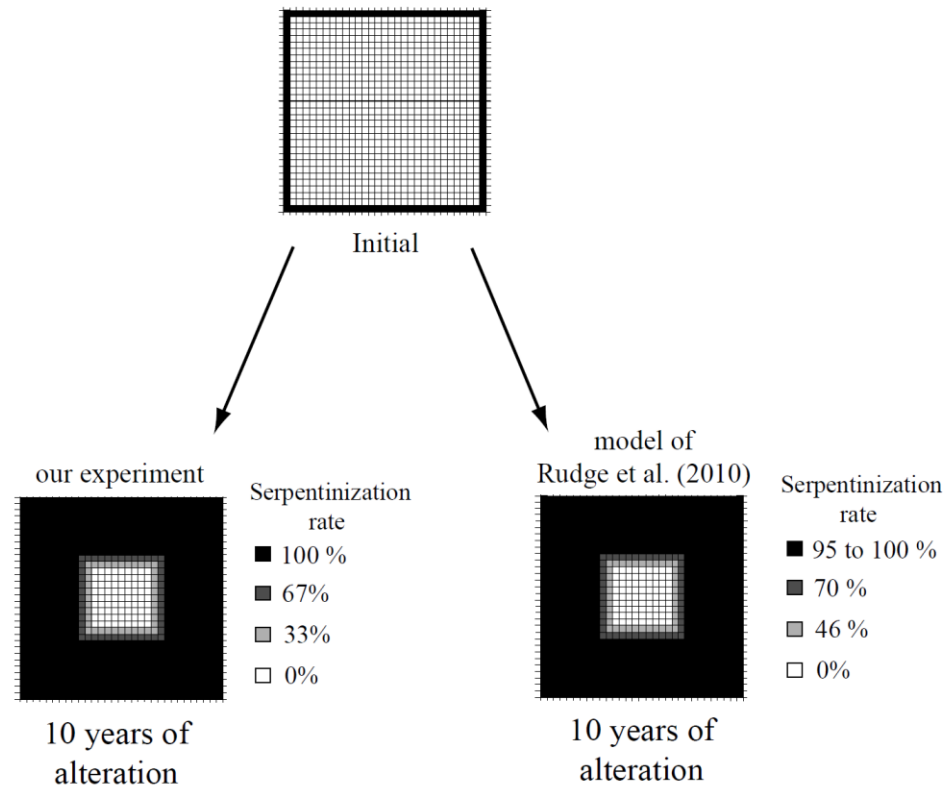


Figure C9: (a) Geometry of the first numerical model. Black plans correspond to the faults from which the altered front starts to move. (b) 2D-sketches representing the speed of the serpentinization front (1 pixel per increment) and the evolution of the serpentine concentration on each pixel (pixel color), as a function of the incremental step. (c) This figure shows the low differences between our model and the alteration inferred with the relation of Rudge et al. (2010).

The zone partially serpentinized obtained with the Rudge et al. (2010) equation is close to the linear trend, and the integrated volumes of serpentine calculated with both kinetic equations are therefore quite similar. As already discussed above, this comparison indicates that the error introduced by neglecting the influence of the grain-size variation onto the rate of serpentinization (Eq. C2) is not significant at geological time and spatial scales. For reason of simplicity and to reduce the calculation time, Eq. (C2) was thus used in the following large-scale and –time modelling.

## First Model

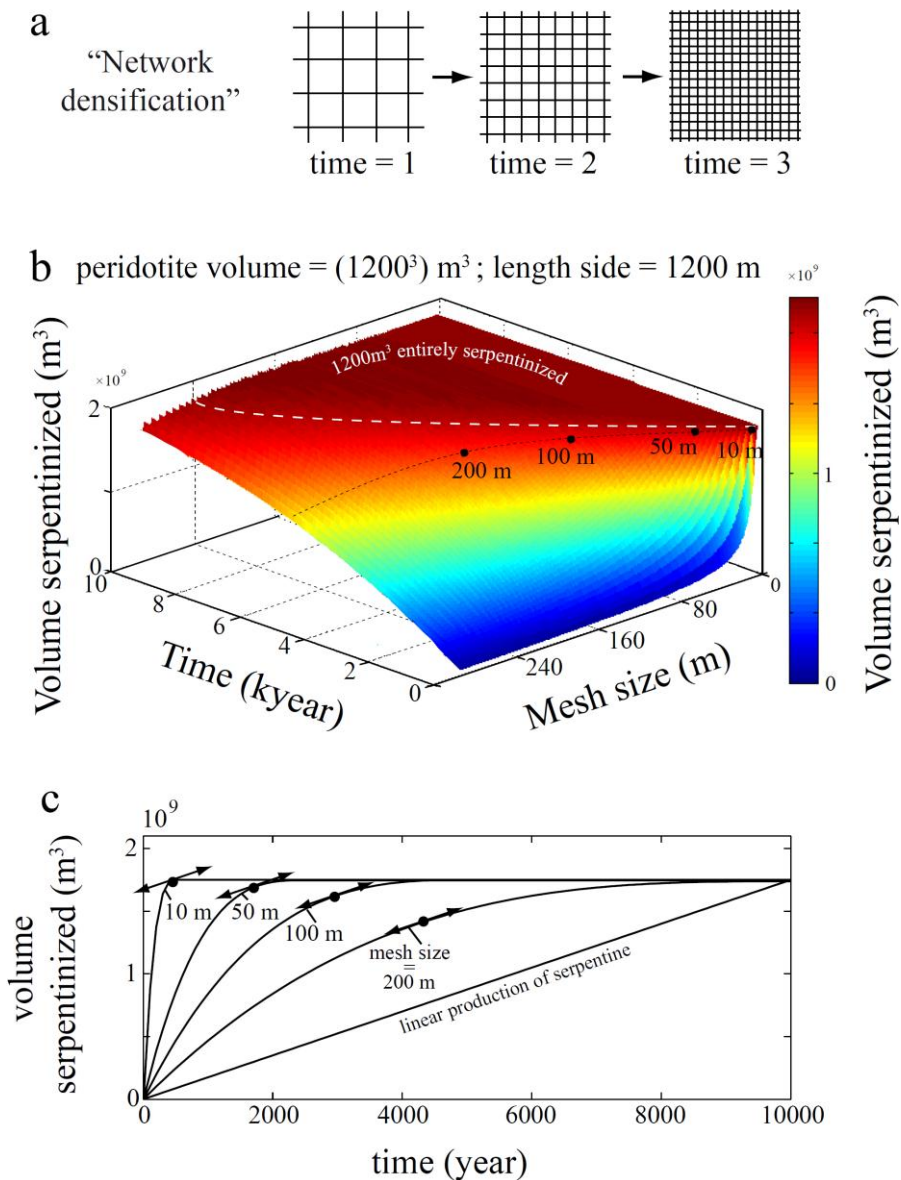


Figure C10: (a) Sketch representing the evolution of the hydrothermal network proposed in the first model. (b) 3D-diagram displaying the results as a colored surface corresponding to the serpentinized volume, calculated as a function of the time and the fault spacing. The curves represent the evolution of the volume inferred in Rainbow and Logatchev, and permit to define the fault spacing evolution with time. (c) Volume serpentinized as a function of time for different mesh size.

The evolution of the volume of serpentine with time for variable spacing between the faults (“mesh size”) is depicted by the coloured surface in Fig. C10b, and the evolution at fixed mesh sizes (sections of the block diagram, Fig. C10) are shown in Fig. C10c. Whatever the mesh size considered, Fig. C10b,c shows that the rate of serpentinization decreases with time, which is due to the reduction of the surface of the serpentinization front (see e.g. Fig. C9c). The integrated surface of the serpentinization front is also proportional to the density of fractures, so that the time required to completely achieving serpentinization of the initial volume of fresh peridotite increases with the mesh size. Complete serpentinization is achieved after 9 000 and 200 years for initial mesh sizes of 240 and 10 m, respectively (Fig. C10b). Assuming that all the hydrogen produced during serpentinization is expelled at the hydrothermal vents, the outgoing flux of hydrogen is proportional to the time-derivative of serpentine production. The value of the flux of hydrogen deduced from present-day measurements (see Appendix A) is shown by the double arrows and by the black dashed line in Fig. C10b. For a constant mesh size of 240 m, this flux is calculated to decrease with time from  $11.89 \cdot 10^7$  mol/year at 2000 years to 0 at 10000 years. The present-day flux of hydrogen is obtained after 400 to 4300 years for mesh sizes ranging from 10 to 200 m. It can be also seen in Fig. C9 that the time required to serpentinize the considered initial volume of peridotite decreases rapidly with decreasing the mesh size. Lister et al. (1980) have shown that the establishment of hydrothermal circulation in the oceanic crust requires a dense fault network (fault spacing between 1 and 10 meters). According to Fig. C10, complete serpentinization of the  $1200^3 \text{ m}^3$  initial volume of peridotite is achieved within 200 years, which is clearly unrealistic. It is therefore concluded from this first simulation that either 1) the rate of serpentinization at 300°C derived from the experimental data is greater than that in natural setting, 2) the temperature at which serpentinization occurs at Rainbow is either lower than 200°C or higher than 400°C; Marcaillou et al. (submitted) showed that at such conditions, the rate of serpentinization was significantly lower than at 300°C (temperature at which the Fig. C9 was computed), 3) the volume of peridotite affected by the hydrothermal network is not constant with time. The next simulation was aimed at studying this last possibility.

*Estimation of the variation with time of the altered peridotite volume at constant fracturation network: Model II –*

The possible spatial expansion of the hydrothermal network with time was considered in a second simulation, which was conducted assuming 1) a constant fault spacing of 1 m and an infinite volume of fresh peridotite through which the hydrothermal network can freely spread, and 2) a constant rate of hydrogen production and therefore a linear increase of the total volume (V1) of serpentine generated with time (curve 4 in Fig. C11a).

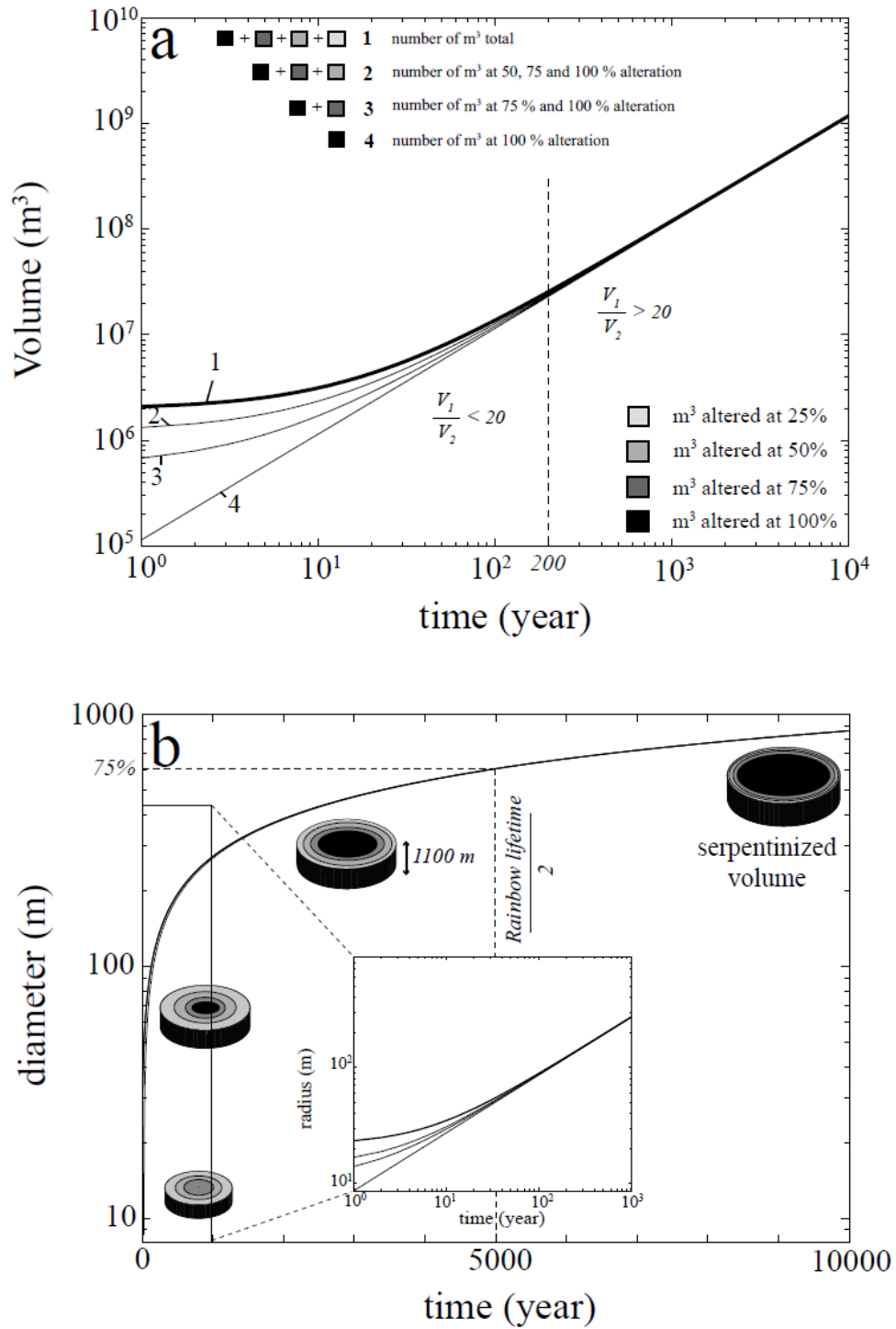


Figure C11: (a) Evolution of the hydrothermal network volume in 10 years. The bold curve corresponds to the sum of the entirely ( $V_1$ ) and partially altered ( $V_2$ ) volume.  $V_2$  correspond to the number of  $m^3$  being altered, at each moment, to ensure the linear production of hydrogen measured on active vents. (b) Radius, corresponding to a hydrothermal network having a cylindrical shape with a height of 600 m, plotted as a function of time (see text for explanations). The schematic cylinders symbolize the hydrothermal network in which the color represents the different alteration degree layers.



The rate of hydrogen production estimated from the present-day measurement of the flux of hydrogen expelled from the vents (Appendix A) is calculated to result from the progressive serpentinization of a constant volume of peridotite of  $2.19 \cdot 10^6 \text{ m}^3$  at the front of the expanding serpentine body. This volume of partially serpentinized peridotite ( $V_2$ ) was arbitrarily split into three equal volumes containing 25 vol%, 50 vol%, and 75 vol% serpentine (see gray boxes on Figure C11a). The ratio  $V_1 / V_2$  increases as a function of time (see the curves convergence in Fig. C11a) and after 200 years of alteration,  $V_2$  represents only 1/20 of the volume entirely serpentinized ( $V_1$ ). Additional assumptions were necessary to constrain the lateral size and shape of the hydrothermal network. Both experimental (Martin and Fyfe, 1970 ; Marcaillou et al., 2011) and numerical (McCollom et al., 2009 ; Rudge et al., 2010) studies have shown that the rate of serpentinization drop rapidly at temperature below  $200^\circ\text{C}$  and above  $400^\circ\text{C}$ . Considering an average crustal thickness of 4 km in the slow mid-ocean ridge (Minshull et al., 2006; Muller et al., 1999 ; Escartin and Cannat, 1999), and a basal temperature of  $1300^\circ\text{C}$ , the average vertical thermal gradient is about  $330^\circ\text{C.km}^{-1}$ . The 200- $400^\circ\text{C}$  zone where serpentinization is the most effective has therefore a thickness limited to 1100 m and is located at about 2 km depth (between 700 and 1300m). Assuming that serpentinization is restricted to this level, and neglecting the advective-convective transport of heat by the hydrothermal circulation, the radial expansion of the serpentinization front leads to the formation of a cylindrical serpentinite body of radius evolving with time as shown in Fig. C11b. The diameter increases strongly from 0 to 400 m during the first 1000 years, and moderately afterwards. Calculation shows that the radius of the cylinder has reached 70% (620m) of this final size in 5000 years, the half-life time of Rainbow. After 10000 years of alteration, the hydrothermal network has a diameter close to 900 m, and the width of the partially altered volume ( $V_2$ ), is less than 1 meter at the end of the simulation. The uncertainties associated with this value are certainly large, although difficult to estimate accurately. However, the calculated lateral extension of the hydrothermal network is in the range of that corresponding to the area covered by the smokers on the oceanic floor. It is therefore expected that the kinetic parameters constrained experimentally from short time duration experiments with a larger availability of water than in natural settings are not strongly overestimated.

,

## Conclusions

The experimental data obtained with starting fragments of peridotite provide, for the first time, a quantitative information about the rate of serpentinization of fresh compact peridotite under natural P-T conditions. The experimental data show that the serpentinization of compacted peridotite at 300°C, 300 bar is 12 times lower than that of powdered peridotite. From 30 to 84 days run duration with the rock fragments, the serpentinization front was found to propagate at a constant velocity of 4 cm.year<sup>-1</sup>. This value is higher than the average spreading rate of low-spread mid-ocean ridges (~2 cm.year<sup>-1</sup>). The hydrothermal alteration of natural peridotite is thus fast enough to serpentinize completely the volumes of ultramafic rocks generated at mid-ocean ridges.

The experimental data were used to constrain not only the velocity at which the serpentinization propagates, but also the volume of serpentine generated with time. These two parameters were used to model the evolution of the hydrothermal network volume in natural settings. The results suggest that the size of the hydrothermal network should increase with time. Neglecting the advective-convective transport of heat, and assuming that the propagation of the serpentinization front is not limited by the availability of water, the hydrothermal network at the Rainbow field is estimated to have a cylindrical shape with a 1100m vertical axis and a minimum diameter of about 1 km (see Fig. C12).

Rainbow operating time : 10 000 years

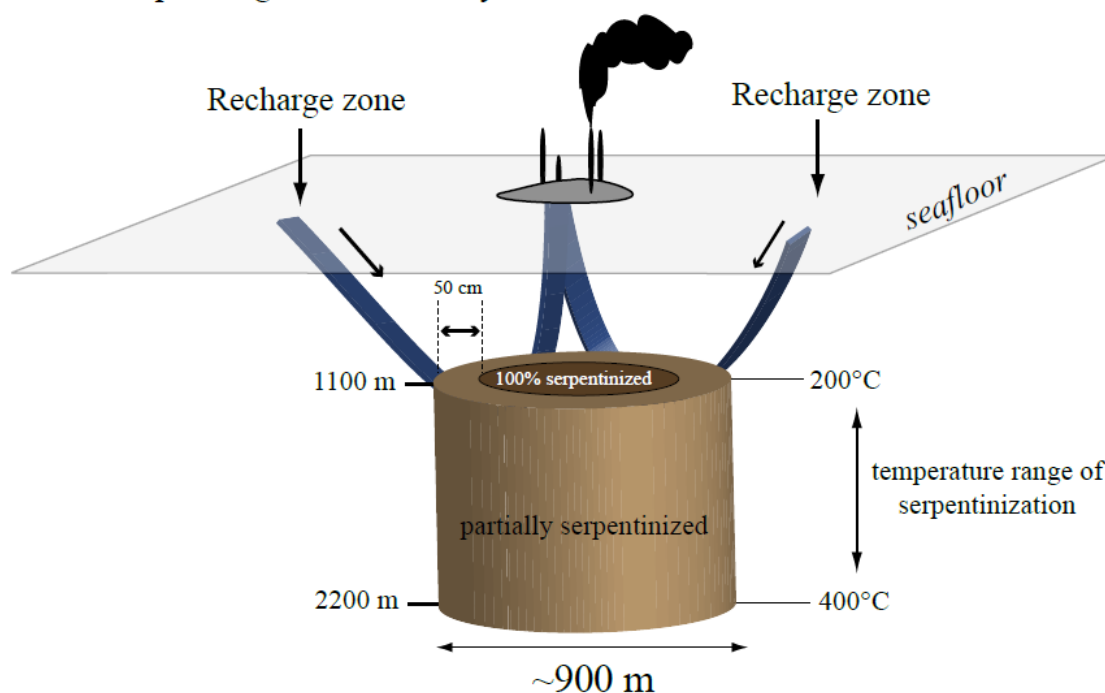


Figure C12: 3D-schema representing the Rainbow hydrothermal field nowadays. The network is represented as a green cylinder having a diameter of 1.8 km.

This calculation is constrained by the present day flux of hydrogen measured at the hydrothermal vents, and assuming a vertical temperature gradient of  $175^{\circ}\text{C.km}^{-1}$ . More work is also clearly needed to build more realistic models that consider the possible limitation of serpentinization by the availability of water, the volume expansion due to the formation of serpentinite, and the transport of heat associated with the fluid circulation, and the presence of structural discontinuities. However, an important conclusion of the present study is that the rate of serpentinization in nature is probably of the same order of magnitude as that derived from the experiments. This suggests that the availability of water is not the most important controlling parameter of serpentinization in nature.

**Appendix A: Production of hydrogen in natural hydrothermal fields.**

The experiment results of Marcaillou et al. (2011) showed that one mole of  $H_2$  is produced during the alteration of  $\sim 0.003 \text{ m}^3$  fresh peridotite at  $300^\circ\text{C}$  and 300 bar. The volume of serpentine generated with time during the aqueous alteration of peridotite in natural settings can be calculated from the hydrogen discharge measured on Rainbow. This flux (in mol/s) is calculated as :

$$H_2(t) = N_{as} \cdot V_f \cdot \pi \cdot R^2 \cdot C_{H_2} \quad (1)$$

where  $N_{as}$  is the number of active smokers on the hydrothermal site,  $V_f$  is the fluid velocity in  $\text{m.s}^{-1}$ ,  $R$  is the radius of vent, and  $C_{H_2}$  is the concentration of hydrogen in  $\text{mol.m}^{-3}$ . At Rainbow, ten major vents ( $N = 10$ ) release hot water with uniform and constant composition (Charlou et al., 2002; Marques et al., 2006). The measured concentrations of  $H_2$  are close to  $16 \text{ mmol.L}^{-1}$ , the fluid velocity ( $V$ ) is about  $1.5 \pm 0.5 \text{ m.s}^{-1}$  (Charlou, pers. com.) and the diameter of the vents is assumed to be 10 cm ( $R = 0.05\text{m}$ ). The evolution of the serpentine volume with time is presented in the following Fig. CA.

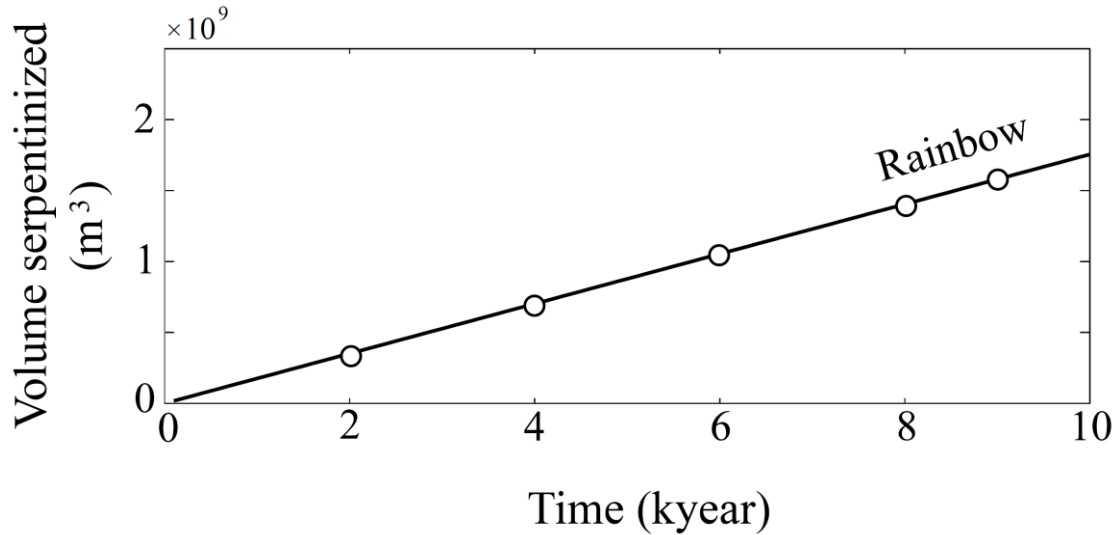
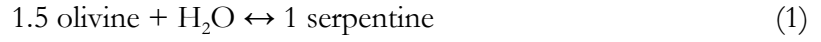


Figure CA: Linear evolution of the volume serpentinized with time

**Appendix B: Size-dependant kinetic model for the olivine dissolution (see Fig. C8)**

To constrain the serpentinization rate of a spherical grain of olivine, a first order-kinetic reaction was inferred. Considering the olivine dissolution as following:



the corresponding rate of reaction ( $r$ ) is defined by the evolution of the olivine concentration with time:

$$r = \frac{-d(\text{olivine})}{dt} = k[\text{olivine}] \quad (2)$$

where *olivine* is the olivine concentration in mol%,  $t$  is the time, and  $k$  is the rate constant. The integrated first-order rate law is:

$$\ln(\text{olivine}) = -k.t \quad \hat{U} \text{ olivine} = \exp(-k.t) \quad (3)$$

An incremental step model was used to determine the alteration rate, and thus the evolution of the serpentine concentration during the alteration of a spherical grain of olivine having a diameter of 800  $\mu\text{m}$ . For that, the concentration of olivine was estimated using the rate constant defined by Rudge et al. (2010), and defined as follow:

$$k = k_0 \cdot \left( \frac{a_0}{a} \right)^2 \exp\left(-\alpha(T - T_0)^2\right) \quad (4)$$

where  $k_0 = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ,  $a_0/a$  reflects the scaling due to the water/rock surface (with  $a_0 = 70 \mu\text{m}$ , and  $a$  is the grain size of olivine),  $a$  is a adjustable parameter equals to  $2.09 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$ ,  $T_0 = 260 \text{ }^\circ\text{C}$  is the temperature used in the Martin and Fyfe (1970), and  $T$  the experimental temperature (in  $^\circ\text{C}$ ). At each step of 1 day, the grain of olivine is partially altered and its size decreases. Therefore, the new diameter of the grain is defined in order to adjust the value of the rate constant  $k$ , which is function of the grain size (see Eq. 4) and consequently evolves during the alteration process. We obtained the following curve:

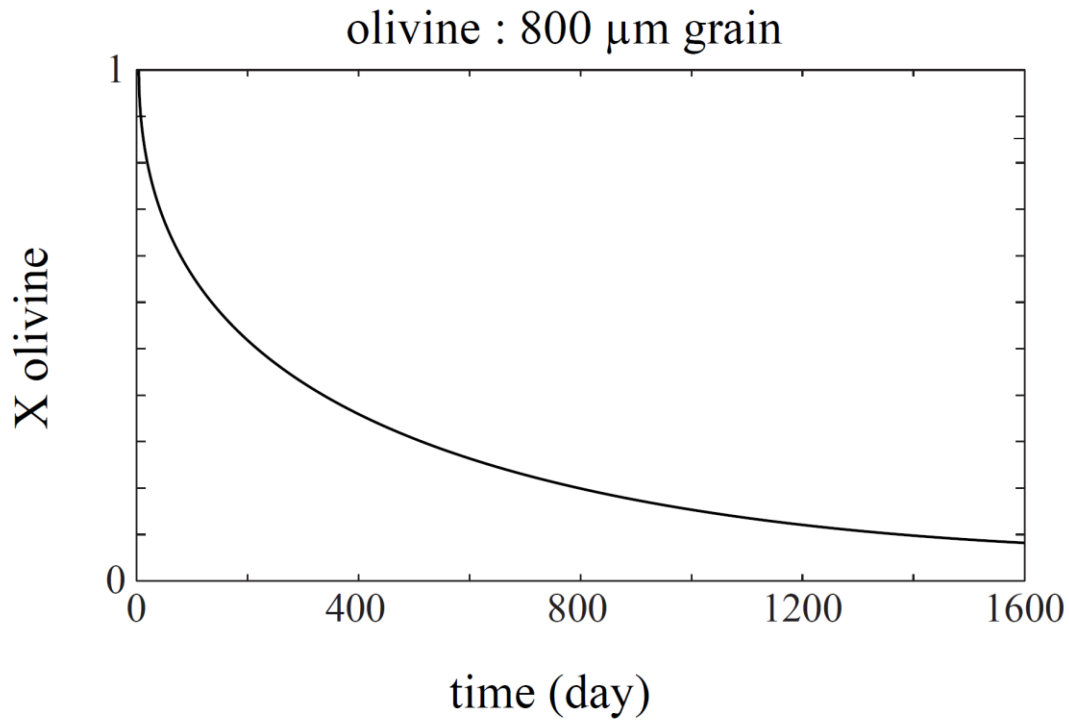


Figure CB: Evolution of the olivine molar fraction as a function of time.

Based on this resulting curve, the amount of olivine (in mol%) was firstly converted into serpentine using the stoichiometry inferred in equation 1. Finally, the mole number of serpentine was transformed into vol% using the molar volume ( $V_m$ ) ratio between olivine and serpentine and equals to 1.2 (see equation below).

$$\frac{V_m(\text{serp})}{V_m(\text{ol})} = \frac{53}{44} \cong 1.2 \quad (5)$$

Cet article présente la vitesse d'altération d'un fragment naturel de péridotite. Celle-ci est 12 fois inférieure aux vitesses calculées sur la même roche sous forme de poudre. Les données expérimentales montrent que la progression du front de serpentinisation ainsi que pourcentage de volume serpentinisé augmente linéairement avec le temps. Ces paramètres cinétiques nous permettent d'infirmer la possibilité d'une densification progressive d'un réseau hydrothermal de taille fixe alors qu'ils défendent plutôt l'extension d'un réseau ayant une densité de fracture constante au cours du temps. Il résulte que le réseau hydrothermal de Rainbow constitue un cylindre de 1100 m d'épaisseur et d'environ 2 km de diamètre.

## 4.2) Caractérisation minéralogique d'une veine synthétique

La seconde étude constitue une étude approfondie de la minéralogie et des microstructures observées dans l'échantillon le plus altéré. Pour cela, une section a été réalisée au centre du fragment prélevé après 84 jours d'expérience (Figure 48b).

### 4.2.1) Caractérisation optique

Comme cela a été montré dans l'article 3, les bordures du fragment sont constituées d'une zone partiellement altérée où des veines, de couleur brune, cristallisent aux joints de grains indépendamment de la proximité de l'olivine ou du pyroxène (Figure 48c). La plupart de ces veines présentent une largeur moyenne de 50  $\mu\text{m}$ , et les plus larges atteignent 80  $\mu\text{m}$ . Ces dernières sont alors fréquemment bordées par deux bandes sombres en contact avec l'olivine ou le pyroxène adjacent.

#### a Fragment surface

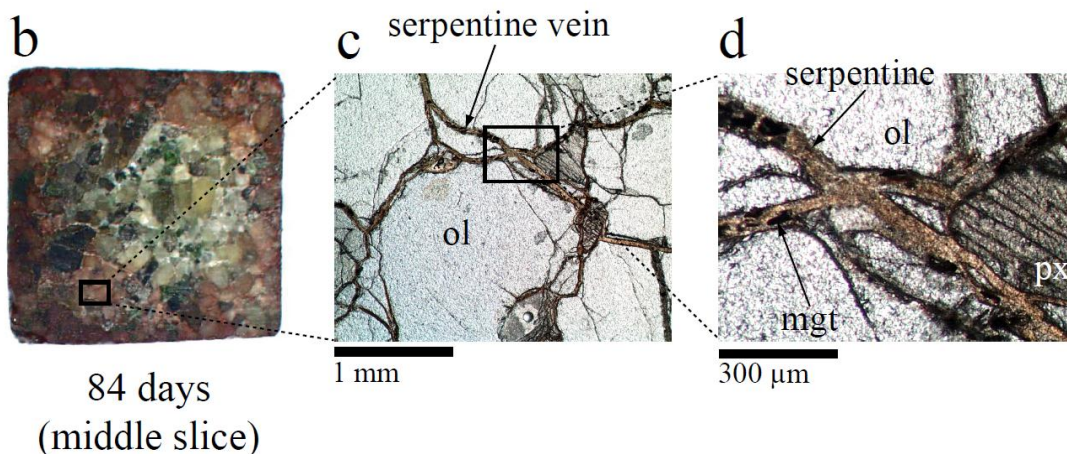


Figure 48 : (a) Échantillons expérimentaux présentés en fonction du degré d'altération. (b) Section au centre de l'échantillon le plus altéré. (c et d) Veines de serpentines incluant de la magnétite au joint de grains.



Au microscope polarisant, les veines présentent une texture homogène et sont éteintes en lumière polarisée et analysée. Ces caractères particuliers ont déjà été observés dans les serpentinites océaniques, et sont reconnus comme étant caractéristiques d'un stade précoce d'altération (« V1-vein type », Andreani et al., 2007). Les veines ne sont pas toujours entièrement minéralisées et peuvent présenter des structures ondulées, qui sont entrecoupées d'espaces vides (Figure 49). Ces structures ont probablement été créées par un phénomène de compression et/ou de cisaillement durant la cristallisation de la serpentine. Ces processus proviennent vraisemblablement du mouvement relatif des grains entre eux lors de l'augmentation de volume induite par la précipitation de serpentine au joint de grains.

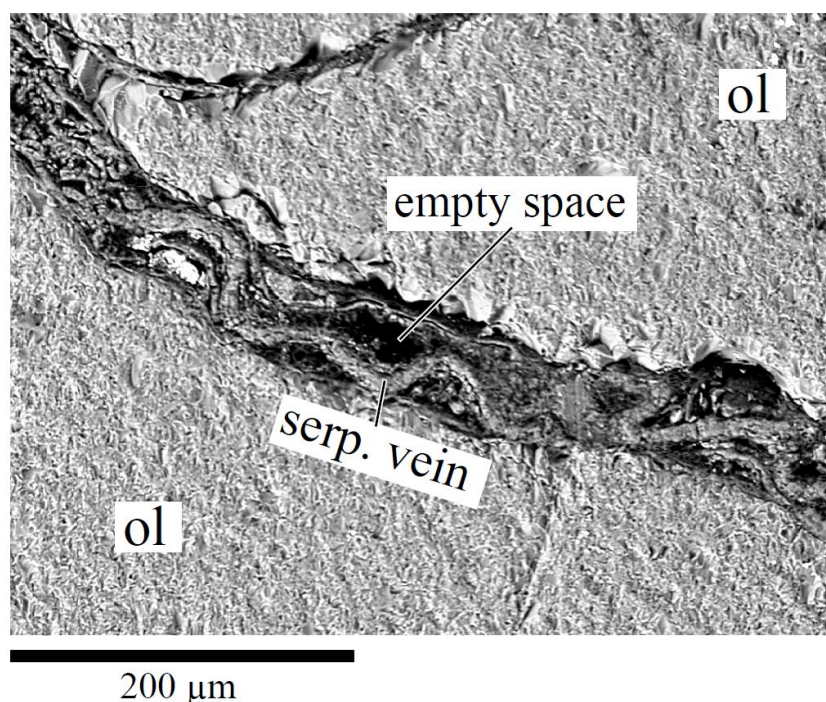


Figure 49 : Image BSE d'une veine large de 80 µm constituée à la fois d'espaces vides (en noir) et d'une structure ondulée composée de serpentine. La veine est bordée par deux olivines (ol).

### 4.2.2) Caractérisation chimique

L'essentiel de la caractérisation a été réalisé à l'aide de cartes chimiques acquises, avec une haute résolution spatiale, d'abord sur une microsonde électronique (voir Figure 50b) puis par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du fer. La méthodologie utilisée a été rappelée dans le chapitre 2 de ce manuscrit.

## 4.2.2.1) Microsonde électronique

Des cartes chimiques élémentaires, obtenues sur différentes zones de l'échantillon, ont été enregistrées à l'aide d'une microsonde électronique CAMECA SX-100. Huit éléments ont été mesurés, dont 5 majeurs (Mg, Si, Fe, Al, Ca) et 3 mineurs (Ni, Cr, Na). Les données ont été acquises en analyse dispersive en longueur d'onde, avec un temps de comptage de 300 ms par point, une tension de 100 nA, et un courant de 15 kV. Un exemple de carte chimique est présenté dans la figure 50.

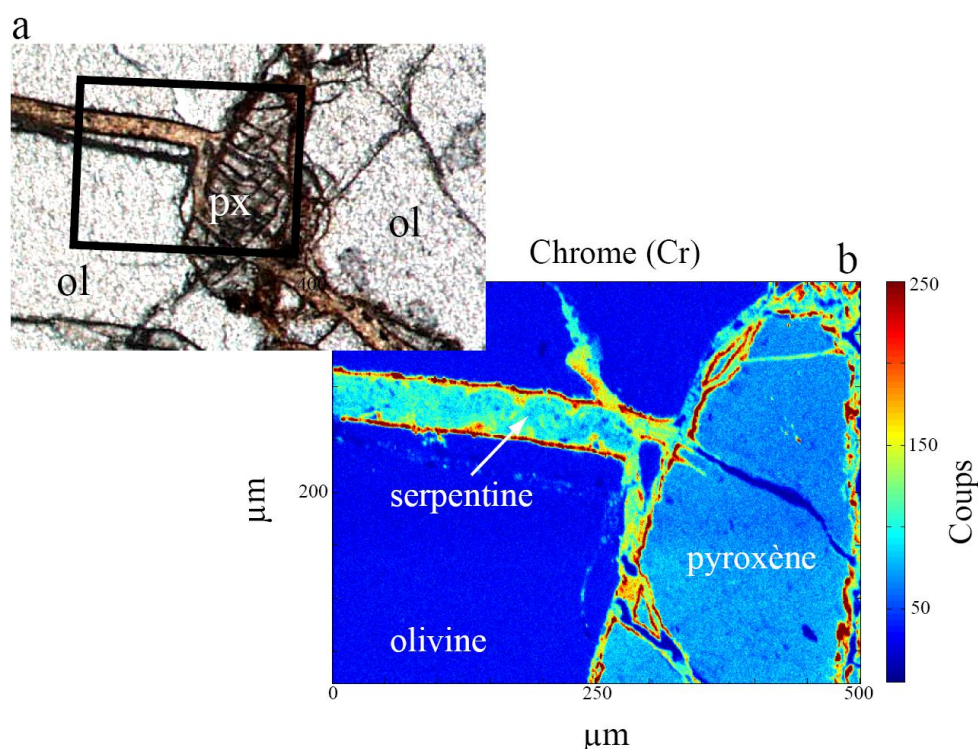


Figure 50 : (a) Image acquise au microscope optique en lumière polarisée, montrant des veines synthétiques insérées entre des olivines (ol) et contournant un pyroxène (px) sur l'échantillon le plus altéré. L'encadré noir représente une des zones cartographiées à la microsonde électronique. (b) Exemple d'une carte non quantifiée du chrome dans la zone encadrée.

Notre intérêt s'est principalement porté sur une veine longue de 1 mm, large 80 μm, et qui apparaît comme bien cristallisée et particulièrement représentative de l'échantillon. Les cartes brutes de cette veine, fournies en nombre de coups sur les détecteurs, ont alors été transformées en cartes quantifiées en poids d'oxyde de 800×300 pixels (Figure 51). Pour cela, nous avons utilisé la méthode développée par De Andrade et al. (2006), dérivée de la loi de Castaing (1961), et expliquée dans la partie méthode du chapitre 2. Ces cartes permettent de clairement identifier la veine et les grains d'olivine qui l'entourent. Les espaces vides sont représentés en noir et on notera ainsi la présence d'une fracture parcourant l'intégralité de la veine (Figure 51).



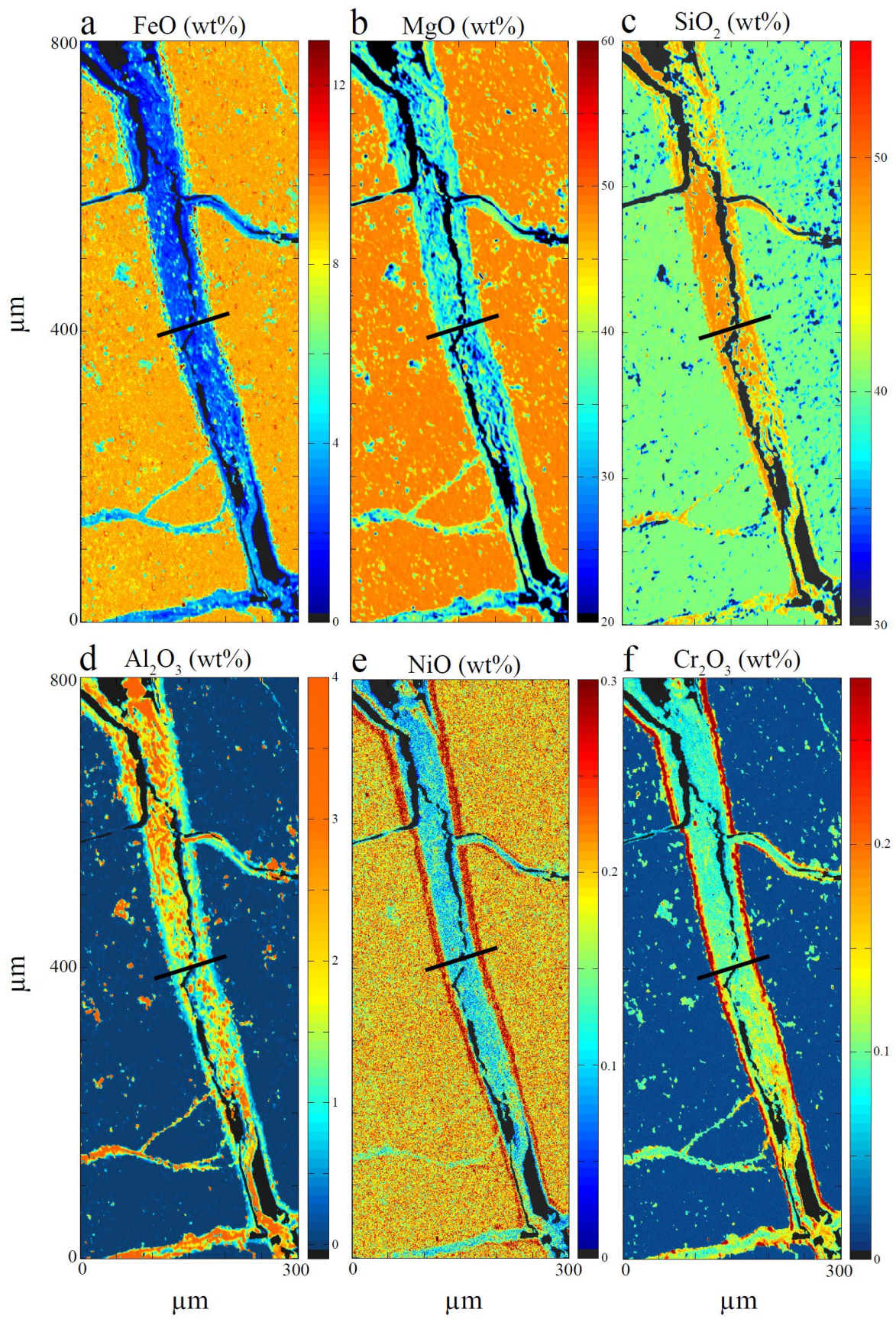


Figure 51 : Cartes quantifiées en poids d'oxyde pour différents éléments. La veine centrale est entourée par deux olivines. Les traits noirs indiquent la position des profils élémentaires réalisés dans cette étude.

Par rapport à l'olivine, la veine est caractérisée par des concentrations plus élevées en  $\text{SiO}_2$  ( $\sim 45 \text{ wt}\%$ ) (Fig. 51c), et des teneurs en  $\text{MgO}$  plus faibles ( $\sim 40 \text{ wt}\%$ ) (Fig. 51b). La concentration en  $\text{FeO}$  ( $\sim 5 \text{ wt}\%$ ) y est également plus faible que dans l'olivine ( $\sim 8 \text{ wt}\%$ ) (Fig. 51a). D'après ces trois éléments majeurs, la composition de la veine correspond globalement à une serpentine. Si le caractère isotrope de cette dernière ne permet pas de déterminer son polymorphe au microscope optique, de précédentes études de caractérisation réalisées sur des veines naturelles semblables indiquent qu'il s'agit plutôt de lizardite (Moody, 1976; Wicks and O'hanley, 1988 ; Mével, 2003, Andreani et al., 2007). Dans le détail, et malgré les faibles teneurs en aluminium dans la péridotite de départ, la serpentine ne concentre pas moins de 1 à 2  $\text{wt}\%$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fig. 51d). En revanche, le chrome et le nickel intègrent difficilement la serpentine puisque ces deux éléments mineurs se concentrent majoritairement sur les bordures. Si différentes études montrent que l'incorporation de Ni et Cr est variable dans la serpentine (Faust et Fahey, 1962 ; Faust, 1966 ; Oze et al., 2004 ; Frost et al., 2008), il s'avère que ces éléments sont, dans notre expérience, plutôt regroupés à l'interface serpentine/olivine et forment certainement des phases

sulfurées (heazlewoodite, pentlandite) (Fig. 51e,f). Toutefois, on observe de plus fortes concentrations en chrome dans le cœur de la veine ( $\sim 0,15 \text{ wt}\%$ ) que dans l'olivine. Ce résultat signifie que la serpentine tire principalement son origine de la dissolution d'un minéral riche en chrome : le pyroxène (Dungan, 1979 ; Viti and Mellini, 1998). Ce résultat est en accord avec le modèle thermodynamique de Allen et Seyfried (2003) qui montre que la dissolution de l'enstatite est plus rapide que celle de l'olivine à haute température ( $> 250^\circ$ ).

Compte tenu de la géométrie simple de la veine, nous avons extrait un profil perpendiculaire à l'axe d'élongation de celle-ci (trait noir sur chaque carte). Les profils microsonde montrent, de manière simplifiée, les résultats globalement observés sur les cartes chimiques (Fig. 52). Si les profils en éléments majeurs (Si, Mg, Fe) permettent de facilement identifier la serpentine et l'olivine, les éléments mineurs (Ni, Cr) mettent plutôt en évidence la présence d'une troisième zone située à l'interface entre ces deux minéraux. La fracture localisée au centre de la veine est représentée par une interruption des courbes élémentaires.

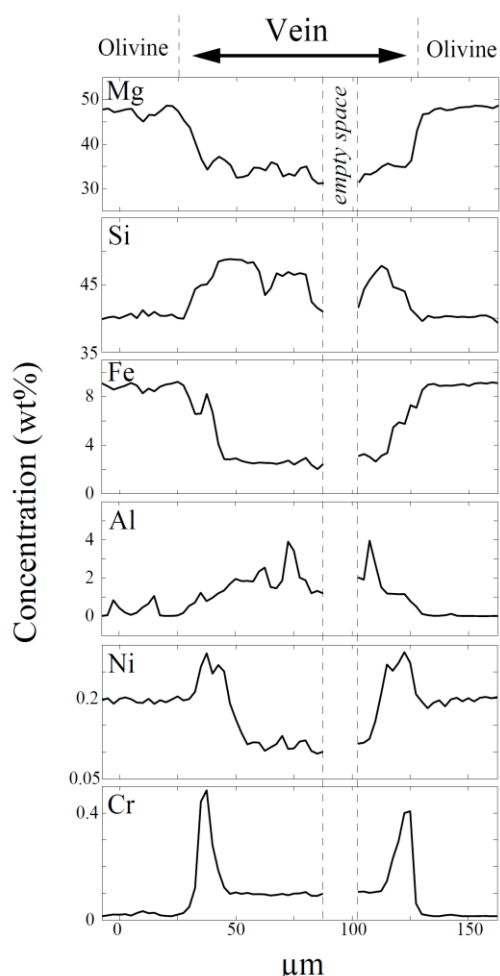


Figure 52 : Profils élémentaires extraits des cartes chimiques quantifiées.



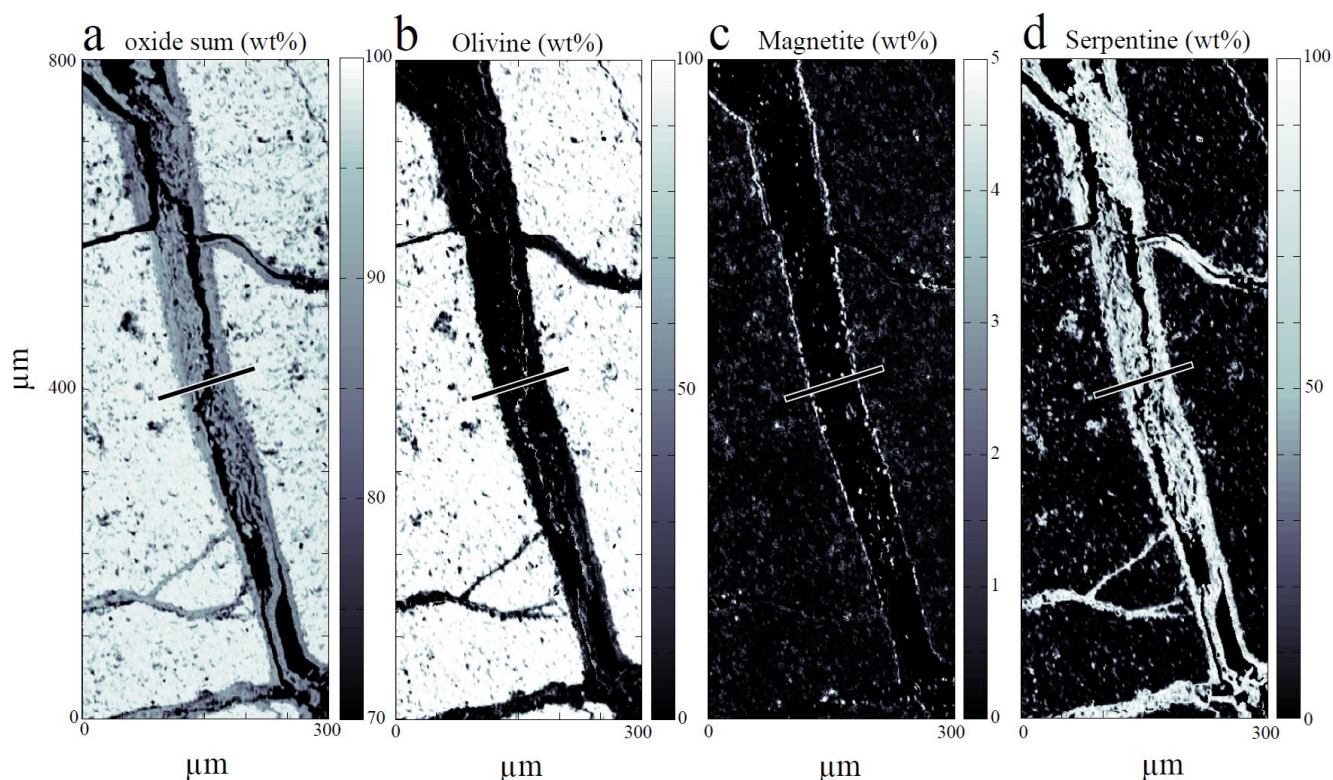


Figure 53 : (a) Somme des éléments en poids d'oxyde. (b,c,d) Cartes de phase de l'olivine, de la magnétite, et de la serpentine. Les profils sont indiqués par des traits noirs.

Afin de vérifier la qualité du processus de quantification, les cartes en poids d'oxyde ont été sommées. On obtient ainsi une carte donnant, pour chaque pixel, le pourcentage total des éléments mesurés (Figure 53a). Les pixels correspondant à l'olivine présentent des valeurs proches de 100 wt%. En revanche, les pourcentages calculés sur les pixels constitutifs de la veine sont plutôt situés dans une gamme comprise entre 85 et 88 wt%. Cela vient du fait que les éléments de basse énergie ne sont pas mesurés sur la microsonde. Les groupements OH qui intègrent les phases hydroxylées ne sont donc pas considérés. Par ailleurs, il se trouve que ces valeurs sont en accord avec la présence de serpentine (OH = 13 wt%) dans cette veine. Ensuite, des cartes de phase ont été calculées dans le but de contraindre précisément les limites spatiales des principaux minéraux présents dans cet échantillon (olivine, magnétite, et serpentine). Sur chaque pixel, les composantes olivine, serpentine, magnétite, ont été déterminées en effectuant une combinaison linéaire entre, d'un côté la composition du pixel, et de l'autre côté la composition de ces trois standards (Figure 53b,c,d). Pour cela, un script a spécialement été écrit sous MATLAB en utilisant la fonction *lsqnonneg*. Comme on s'y attendait, la veine apparaît essentiellement composée de serpentine alors que la magnétite cristallise principalement entre la serpentine et l'olivine. Le fait que les oxydes soient localisés à l'interface de ces deux minéraux indique que la serpentine ne résulte pas d'un processus de dissolution/cristallisation à partir des

grains d'olivine adjacents. Si cela avait été le cas, nous aurions un alignement de magnétite au centre de la veine. Au contraire, la configuration de notre échantillon montre que la serpentine a cristallisé à partir d'un fluide saturé et de composition probablement assez homogène à l'échelle de l'échantillon. La serpentine la plus récente est donc au centre de la veine. En parallèle, notez que l'échelle de concentration de la magnétite s'arrête à 5 wt% (Figure 53c) ce qui signifie que les pixels les plus clairs ne sont que partiellement composés de magnétite. Il est donc possible que ces oxydes de fer n'aient qu'une taille nanométrique et qu'ils soient inclus dans une matrice mal cristallisée constituée de serpentine. Ce résultat souligne la puissance du traitement d'image que nous avons réalisé car il permet de révéler la présence d'une phase minérale dans un pixel, même si celle-ci est de taille inférieure à celle du faisceau. Enfin, si l'on superpose les cartes de concentrations élémentaires avec la carte de phase « serpentine », on en conclut que la serpentine a une composition relativement homogène en termes d'éléments majeurs et qu'elle n'a donc pas enregistré de changements chimiques brutaux durant sa cristallisation.

#### 4.2.2.2) Absorption des rayons X

En parallèle, l'évolution spatiale de la spéciation du fer dans cette veine a été déterminée au moyen de cartes XANES acquises au seuil K du fer sur la ligne de lumière ID24 de l'ESRF. Afin de réaliser les mesures en transmission, l'échantillon a été préparé dans le but d'obtenir une lame de roche de 90  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La carte hyperspectrale, de  $190 \times 36$  pixels, a été réalisée sur la gamme d'énergie 7100-7200 eV, avec un pas d'échantillonnage de 5  $\mu\text{m}$ , et avec une taille de faisceau également proche de 5  $\mu\text{m}$ . Chaque pixel de la carte correspond à un spectre XANES qui a été normalisé et traité numériquement à l'aide du logiciel XasMap (Muñoz et al., 2006, 2008). Ce dernier intègre les principales fonctions de normalisation décrites dans la partie méthode du chapitre 2. Ainsi, la *hauteur du spectre* et la *position en énergie du seuil* sont présentés dans la figure 54b,c. De même, et à partir de la courbe de calibration définies dans l'article 1, les énergies des centroides et les aires des pré-pics ont été recalculées en concentrations de  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  (Figure 54d,e). Comme attendu, la hauteur des spectres (et donc la concentration en fer) diminue en passant de l'olivine à la veine (Fig. 54b). Inversement, le seuil absorption est positionné à plus haute énergie dans les pixels de la veine que dans ceux de l'olivine (Fig. 54c). Ce décalage peut provenir du changement de structure du cristal, mais peut également être le résultat de la présence de fer oxydé dans la veine. La carte du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe}$  confirme cette dernière hypothèse puisque celui-ci dépasse 0,6 dans la serpentine alors qu'il est proche de 0 dans l'olivine (100%  $\text{Fe}^{2+}$ ). Enfin, les bords de la veine semblent être plus oxydés que le cœur de la serpentine car les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe}$  y sont compris entre 0,8 et 0,95 (Fig. 54d).

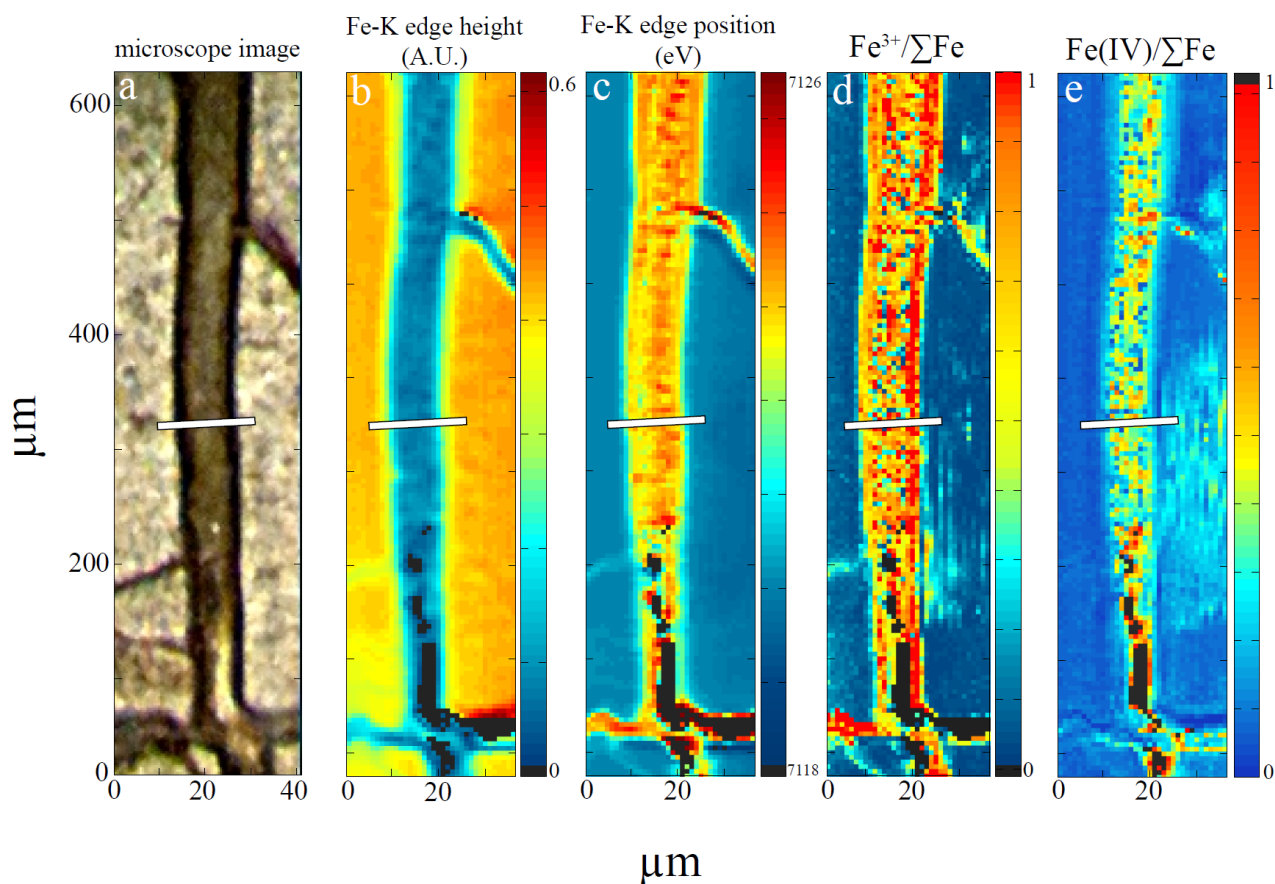


Figure 54 : (a) Veine vue à la loupe binoculaire. (b,c,d,e) Cartographies respectives, de la hauteur du spectre, de la position en énergie du seuil d'absorption, du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ , et du rapport  $\text{Fe}^{\text{IV}}/\Sigma\text{Fe}$ . Les traits blancs sub-horizontaux correspondent au profil.

Parallèlement, la carte du rapport  $\text{Fe}^{\text{IV}}/\Sigma\text{Fe}$  montre d'importants changements de coordinence entre l'olivine et la veine. Si l'on regarde la Fig. 54e avec attention, on réalise que ces contrastes sont également visibles au sein même de la veine (la veine paraît plus étroite). De fait les bords de cette dernière possèdent des rapports proches de 0 et ne se distinguent pas des pixels appartenant à l'olivine adjacente. En revanche, les rapports  $\text{Fe}^{\text{IV}}/\Sigma\text{Fe}$  atteignent 0,4 au centre de la serpentine, indiquant une incorporation massive du fer en tétraèdre dans cette phase minérale.

Les spectres XANES ont été extraits le long d'un profil situé dans la même zone que celui précédemment extrait dans les cartes élémentaires. Les spectres normalisés sont représentés de manière superposée dans la Figure 55. La forme des spectres permet de facilement dissocier l'olivine, (doublet au niveau de la raie blanche : composante B) de la serpentine. Les spectres présents dans la veine sont caractérisés à la fois par des pré-pics plus hauts (composante A), par un seuil d'absorption décalé vers les hautes énergies (B), et par un pic situé dans la partie après seuil qui est caractéristique des phyllosilicates (composante C).

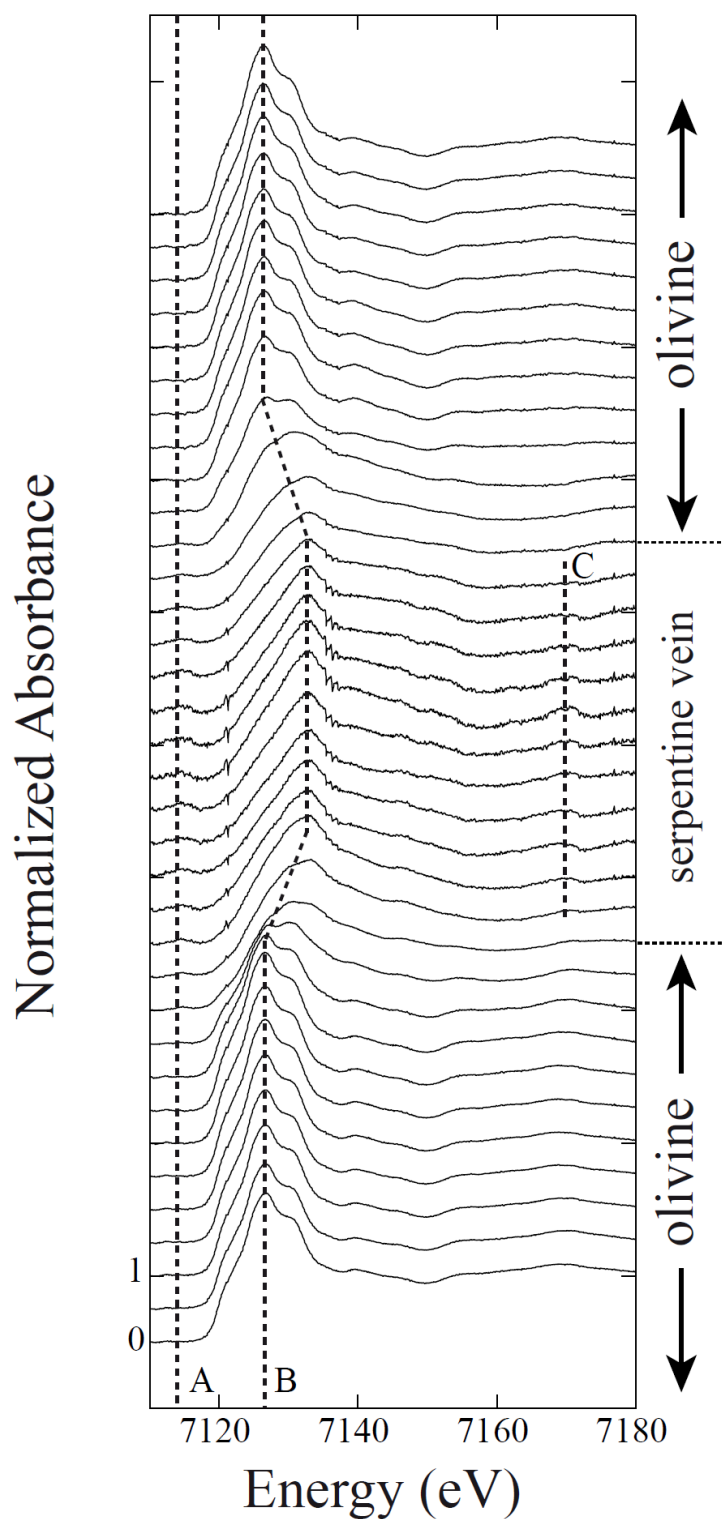


Figure 55 : Spectres XANES normalisés entre 7110 et 7180 eV extrait le long du profil représenté sur les cartes de la Figure 54.

Pour mieux visualiser l'évolution des rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  et  $\text{Fe}^{\text{IV}}/\Sigma\text{Fe}$  à travers la veine, ceux-ci ont été comparés aux profils tirés des cartes de phase (Figure 56). Cela permet de mettre en évidence le fort découplage observé sur les cartes entre la coordinence et l'état d'oxydation du fer



au sein de la veine. Ainsi, l'état d'oxydation du fer est élevé et relativement homogène alors que le nombre de coordinence augmente ( $\text{Fe}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{VI}}$ ) de manière symétrique du centre vers les bords de la veine. En considérant une croissance cristalline s'effectuant du centre vers l'extérieur, ce résultat semble résulter d'une évolution chimique au cours de la réaction de serpentinisation. De plus, l'augmentation linéaire de la coordinence observée de part et d'autre du centre dénote une évolution lente et progressive.

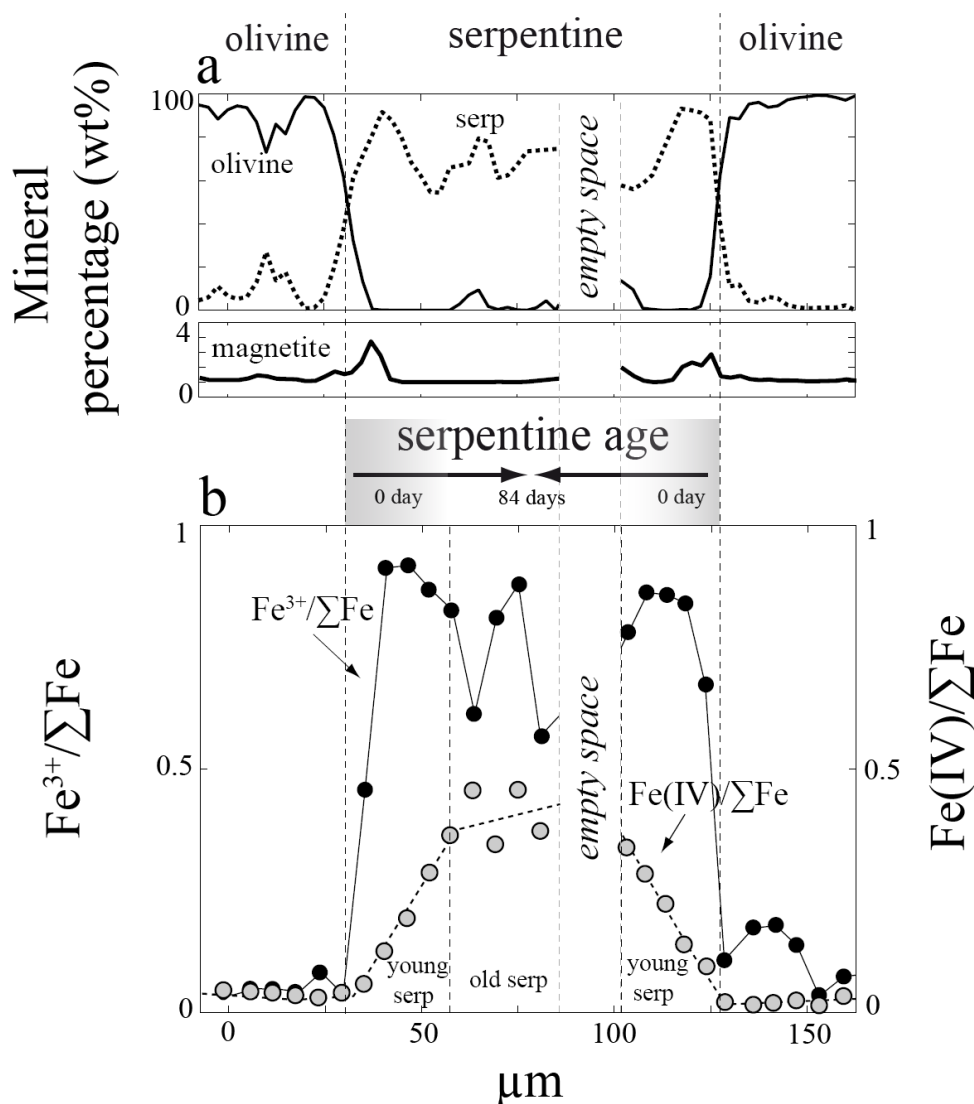


Figure 56 : Profils comparés des concentrations de phase (a) et de la spéciation du fer (b). La teneur en fer tétraédrique semble être en relation avec l'âge de la serpentine.

Pour expliquer ce processus, nous avons comparé la concentration d'un cation facilement substituable au  $\text{Fe}^{3+}$  dans ce système chimique : l'aluminium ( $\text{Al}^{3+}$ ). Pour cela chaque pixel de la carte XANES est représenté comme un point dans un diagramme Al vs  $\text{Fe}^{3+}$  (Figure 57). S'il n'existe pas de rapport entre la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  et l'aluminium (Fig. 57a), la relation entre le

$\text{Fe}^{3+}$  tétraédrique et l'aluminium est évidente (Fig. 57b). Nous montrons ainsi qu'il existe une relation linéaire selon laquelle 1 mole d'Al donne 2/3 de mole de  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  dans la serpentine. Ce processus découle d'une substitution  $\text{Fe}^{2+}\text{-Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$  de type Tschermak. La formule chimique de la serpentine située au centre de la veine peut donc s'écrire  $(\text{Al}^{3+}\text{Mg}_2)\text{Fe}^{3+}\text{SiO}_5(\text{OH})_4$ .

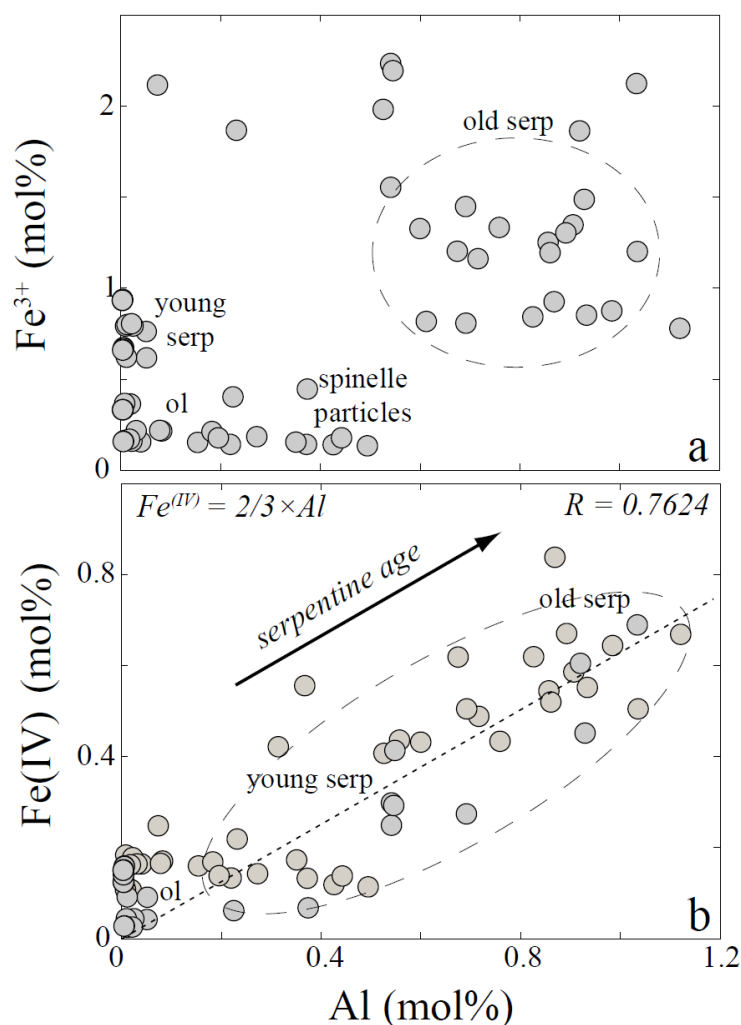


Figure 57 : Profils comparés des concentrations de phase (a) et de la spéciation du fer (b). La teneur en fer tétraédrique semble corrélée à l'âge de la serpentine.

Ainsi, durant les premiers stades d'altération, la dissolution du pyroxène fait rapidement augmenter les concentrations en Fe et Cr dans la solution. Au profit de l'ouverture d'un joint de grain, les oxydes de fer et les sulfures riches en chrome précipitent le long des parois de l'olivine ou du pyroxène. La protoserpentine cristallise ensuite et intègre d'abord peu d'aluminium, et donc peu de  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ , en accord avec le modèle proposé par Andréani et al. (2007). Comme les phases qui précipitent ne contiennent pas d'aluminium, la concentration en Al augmente progressivement dans la solution en relation avec la dissolution des pyroxènes. Au cours de la

réaction, la serpentine va donc incorporer de plus en plus d'aluminium, et sa concentration en fer tétraédrique va augmenter. Au centre de la veine, on atteint 2 à 2,5 wt% d'aluminium ce qui est légèrement supérieur aux valeurs mesurées sur des échantillons naturels contenant ce type de veine (Andréani et al., 2007). Cela provient donc probablement de l'altération d'une périclase particulièrement riche en pyroxène comme la lherzolite. Ce scénario est valable si la température n'est pas trop élevée et si les processus de diffusion restent limités. Dans le cas contraire, l'interdiffusion entraînerait une homogénéisation rapide de la composition de la veine de serpentine.

Nous en concluons qu'en plus d'être un facteur important dans la détermination du polymorphe (O'Hanley et Dyar, 1993 ; Fuchs et al., 1998), l'incorporation d'aluminium semble favoriser le changement de coordinence du fer dans les serpentines. Par conséquent, la concentration en aluminium (et/ou en fer tétraédrique) pourrait constituer un marqueur chronologique pertinent dans les veines précoces observées dans le milieu naturel.





# IV. APPORT DE LA MODÉLISATION THERMODYNAMIQUE



Les simulations numériques réalisées avec le logiciel *ARXIM* dans les expériences décrites précédemment sont en bon accord avec les données expérimentales (minéralogie, cinétique, composition de solution). Aussi, nous pouvons considérer que ces calculs sont fiables et que les simulations peuvent par conséquent être étendues sur une gamme plus large de paramètres physico-chimiques. Ce logiciel nous offre ainsi la possibilité de contraindre, en un minimum de temps, le processus de serpentinisation en changeant les conditions P-T, les chimies de système, et les rapports eau/roche.

Dans un premier temps, nous avons fait des tests de sensibilité sur ces différents paramètres. Pour cela, des simulations ont été réalisées à la fois à l'équilibre thermodynamique et en mode cinétique. Par la suite, cela nous a permis d'extrapoler vers des modèles plus complexes. Cette partie se termine donc sur la modélisation de l'évolution de la composition d'un fluide et des assemblages minéralogiques le long d'un trajet P-T dans un contexte hydrothermal.



## 1) SIMULATIONS A L'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

### 1.1) Serpentinisation : effet de la chimie de la solution et de la pression

La première simulation vise à contraindre les différences liées à l'utilisation d'eau de mer ou d'eau douce dans le processus général de serpentinisation. Pour cela, deux simulations à l'équilibre ont été effectuées à 200°C/500 bar avec 1 kg de lherzolite et 1 litre d'eau chacune. Le rapport eau/roche ainsi défini est égal à 1. Le premier modèle est réalisé avec de l'eau douce, alors que le second l'est avec de l'eau de mer. La composition de l'eau de mer utilisée, fournie par le logiciel, est définie dans le tableau 2 suivant.

$Cl$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$K^+$	$SO_4^{2-}$	$SiO_2$
19,35	0,411	1,29	10,76	0,399	0,9	0,006

Tableau 2 : Concentrations, en mol.L-1, des principaux ions contenus dans l'eau de mer.

Ces deux modèles ont ensuite été comparés à une troisième simulation dans laquelle seul le paramètre *pression* a été changé. Ce dernier modèle reprend donc une chimie *eau de mer*, mais avec une pression qui a doublé, passant de 500 bar à 1 kbar. Les assemblages minéralogiques calculés à l'équilibre sont présentés dans le tableau 3 (ci-dessous) et dans la Figure 58.

	<i>Brucite</i>	<i>Chrysotile</i>	<i>Diopside</i>	<i>Magnetite</i>
<i>eau douce, 200°C/500bar</i>	0.58811	2.7513	0.62520	0.25743
<i>eau de mer, 200°C/500bar</i>	0.44346	2.7622	0.61500	0.25670
<i>eau de mer, 200°C/1kbar</i>	0.44571	2.7614	0.61500	0.25251

Tableau 3 : Assemblage minéralogique, exprimé en nombre de mol, pour les trois simulations.

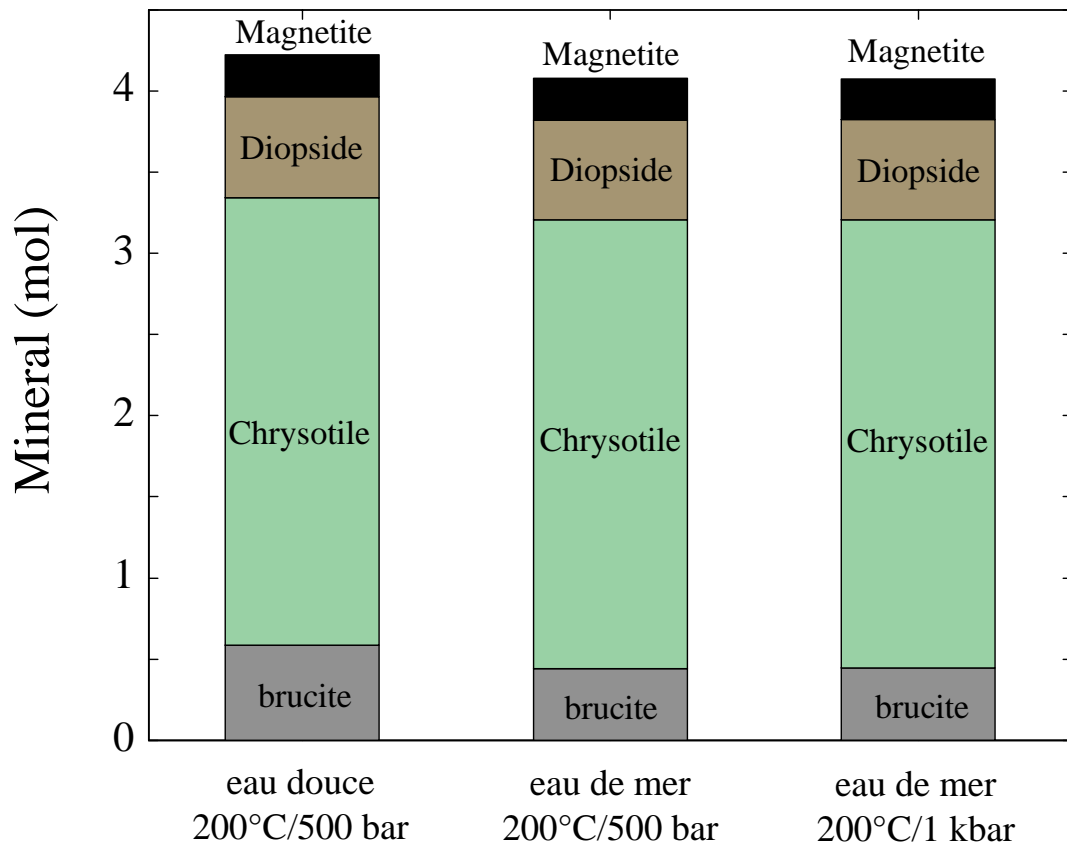


Figure 58 : Histogrammes montrant les assemblages minéralogiques à l'équilibre, en fonction des différentes conditions utilisées dans la simulation.

	$Na^+$	$Cl$	$SiO_2(aq)$	$Ca^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Mg^{2+}$	$K^+$
<i>eau douce, 200°C/500bar</i>	0	0	0.17485E-05	0.63988E-9	0.97780E-16	0.81983E-13	0
<i>eau de mer, 200°C/500bar</i>	0.40380E-01	0.73069	0.17296E-05	0.64536E-9	0.94479E-16	0.84509E-13	0.67098E-03
<i>eau de mer, 200°C/1kbar</i>	0	0	0.21485E-05	0.14243E-8	0.27059E-15	0.19314E-12	0

Tableau 4 : Concentrations, en  $mol.L^{-1}$ , des principaux ions à l'équilibre thermodynamique

La minéralogie et la composition du fluide à l'équilibre n'évoluent pas, ou très peu, en fonction de la composition initiale du fluide (eau douce/eau de mer) et de la pression (Tableau 4). Il n'est donc pas utile de faire varier ces paramètres dans nos prochaines simulations.

## 1.2) Serpentinisation : effet de la température

L'expérience n°3 a montré que la température jouait un rôle fondamental dans la cinétique de serpentinisation. En revanche, les assemblages minéralogiques n'ont pas pu être déterminés à toutes les températures. En effet, à basse température la vitesse de la réaction était trop lente pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Le modèle numérique permet justement d'accéder à ce type d'information assez rapidement. Nous avons donc calculé l'assemblage minéralogique à l'équilibre à 300 bar, pour un rapport eau/roche égal à 1, et pour des températures allant de 0 à 390°C. Les simulations sont présentées dans la figure 59.

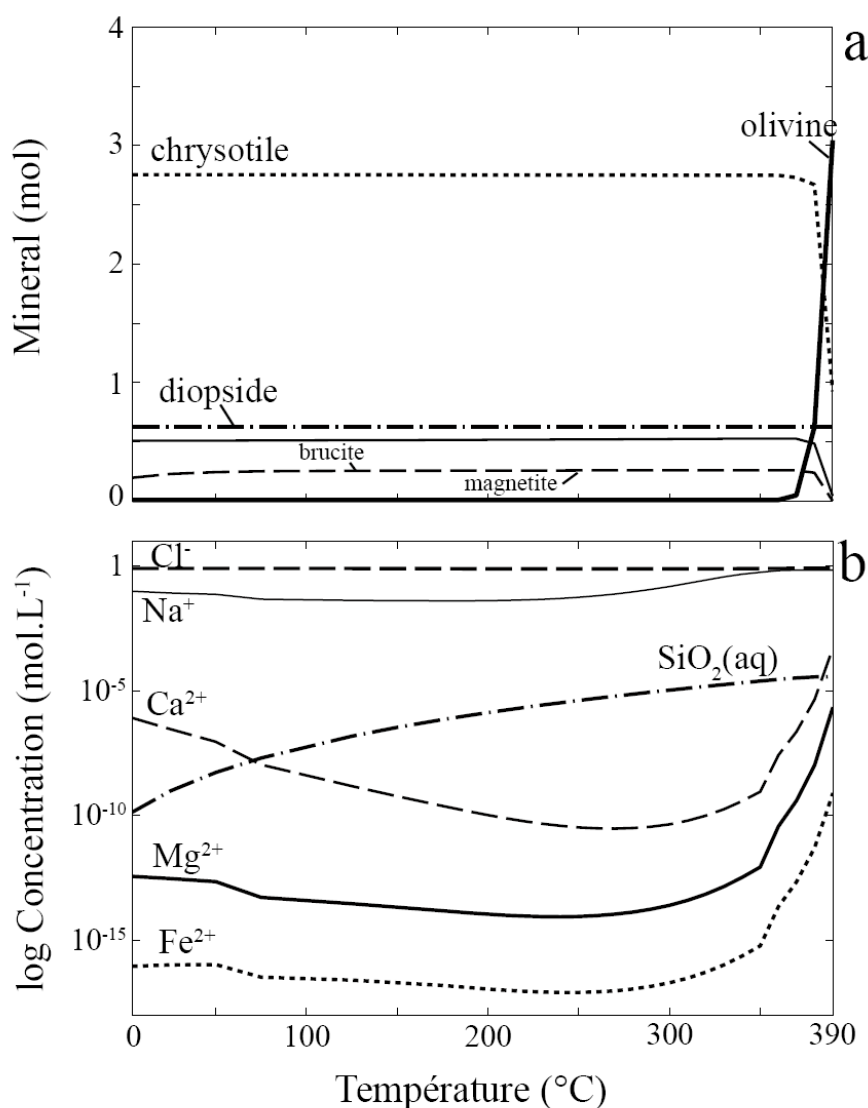


Figure 59 : Evolution de l'assemblage minéralogique à l'équilibre (a) et des principales espèces aqueuses composant la solution correspondante (b), en fonction de la température.

En accord avec l'expérience n°3 dans laquelle nous avons caractérisé la cinétique de réaction pour différentes températures, la simulation à l'équilibre montre que l'assemblage minéralogique reste pratiquement inchangé entre 0 et 380°C. La composition de la solution évolue légèrement, puisqu'elle s'enrichit progressivement en silice. Le magnésium, le fer, et le calcium atteignent un minimum de solubilité autour de 250°C, sans que cela n'affecte l'assemblage minéralogique. En revanche, au-delà de 380°C, la simulation montre un brusque changement de minéralogie. En effet, les minéraux d'altération (i.e., serpentine, magnétite, brucite) disparaissent au profit de l'olivine. Ceci indique que la réaction de serpentinisation est limitée à des températures inférieures à 400°C, ce qui est en accord à la fois avec les résultats expérimentaux obtenus dans l'expérience 3, mais aussi avec de précédentes études numériques réalisées avec des systèmes chimiques comparables (McCollom et al., 2009 ; Klein et al., 2009). Il n'est pas possible de simuler l'effet des conditions supercritiques sur le processus de serpentinisation à plus haute température en raison de problèmes de convergence du logiciel *ARXIM* au-delà de 400°C.

### 1.3) Serpentinisation : effet du rapport eau/roche

Le même système a ensuite été modélisé pour différents rapports eau/roche (W/R en anglais) afin de contraindre l'effet de ce paramètre sur la minéralogie. Les résultats sont présentés dans la figure 60, et sont relativement intuitifs. Ceux-ci montrent que pour des rapports eau/roche supérieurs à 1, le système contient suffisamment d'eau pour créer un déséquilibre fort et constant entre la solution et les minéraux. La réaction est ainsi menée à son terme. En revanche, lorsque les rapports eau/roche sont inférieurs à 1, la saturation rapide de la solution s'accompagne de la précipitation de serpentine. Toutefois, la quantité de fluides n'est pas assez importante pour maintenir un fort déséquilibre entre les fluides et le minéral. La réaction s'arrête donc prématurément et une partie de l'olivine n'est pas serpentinisée. Par ailleurs, les fortes concentrations en calcium induites par la présence de clinopyroxène dans la roche de départ (lherzolite) entraînent ici la formation de minéraux calciques parfois observés dans le milieu naturel, comme la trémolite, lorsque les W/R sont inférieurs à 0.2.

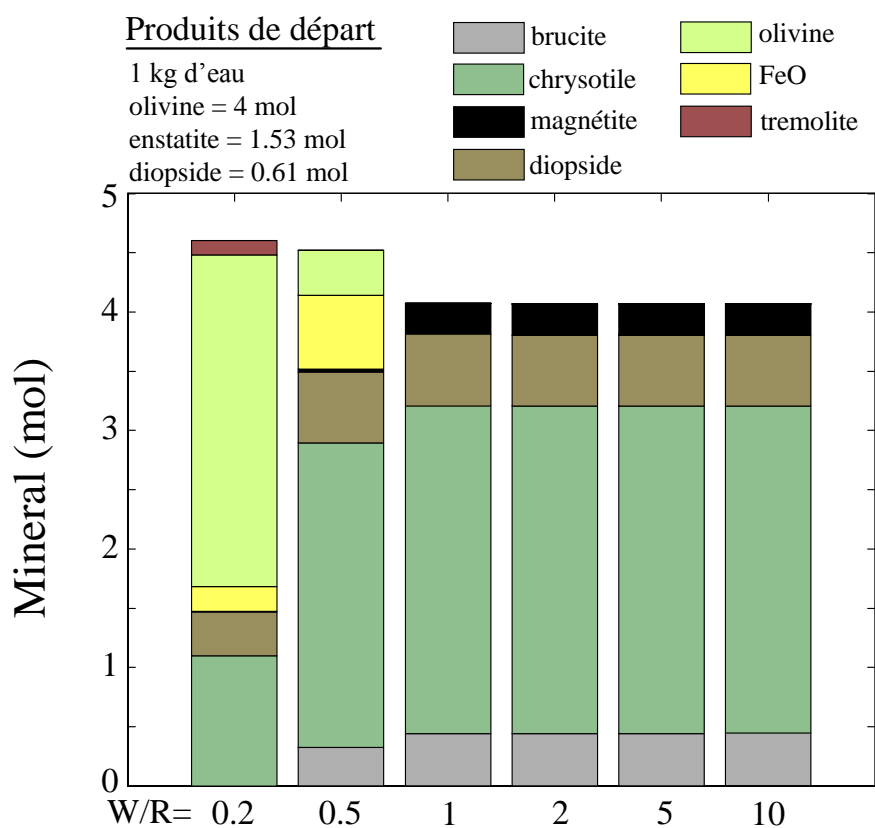


Figure 60 : Histogrammes montrant les assemblages minéralogiques à l'équilibre, à parti de l'altération d'une lherzolite à 300 bar, 300°C, et pour différents rapports eau/roche.

Le fait que l'assemblage minéralogique calculé à l'équilibre change pour les faibles rapports eau/roche entraine d'importantes implications sur la vitesse d'altération, et le processus de serpentinisation dans un contexte de dorsale. En effet, la serpentinisation entraine une fracturation intense des roches ultrabasiques qui se traduit par une augmentation importante des surfaces de réaction. En fonction des débits d'eau circulant dans la croûte océanique, cela induit potentiellement une baisse significative des rapports eau/roche dans les zones densément ramifiées du réseau hydrothermal. L'altération aqueuse y est donc certainement plus lente.

	<i>Si (mol.L<sup>-1</sup>)</i>	<i>Mg (mol.L<sup>-1</sup>)</i>	<i>Ca (mol.L<sup>-1</sup>)</i>	<i>Fe (mol.L<sup>-1</sup>)</i>
<i>W/R = 0,2</i>	1,62E-01	4,99E-15	5,79E-14	6,27E-02
<i>W/R = 0,5</i>	3,73E-03	2,24E-13	7,14E-11	5,94E-02
<i>W/R = 1</i>	5,13E-03	3,96E-11	8,03E-08	2,58E-02
<i>W/R = 2</i>	3,02E-03	2,86E-10	8,09E-07	8,59E-03
<i>W/R = 5</i>	1,29E-03	1,00E-09	3,23E-06	1,29E-03
<i>W/R = 10</i>	6,60E-04	1,87E-09	6,30E-06	9,16E-04
<i>Rainbow</i>	6,90E-03	0	6,60E-03	2,40E-02
<i>Logatchev</i>	7,00E-02	0	2,80E-02	2,00E-03

Tableau 5 : Composition des fluides à l'équilibre calculés pour différents rapports eau/roche. Ces valeurs sont comparées à celles des sites Rainbow (Charlou et al., 2002) et Logatchev (Schmidt et al., 2007).

Enfin, si l'on compare les fluides émis sur les sites naturels tels que Rainbow et Logatchev avec les fluides calculés à 300°C et à l'équilibre, on se rend compte qu'il existe des similitudes importantes avec les simulations réalisées pour les rapports eau/roche proches de 1 (Tableau 5). Par exemple, les très faibles concentrations en magnésium ( $<10^{-10}$  mol.L<sup>-1</sup>) sont globalement bien prévues par le modèle numérique. De plus, la simulation prévoit des teneurs en silice ( $\sim 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>) et en fer ( $\sim 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>) également assez proches des valeurs observées sur les fumeurs actifs. Les teneurs en calcium modélisées sont par contre très faibles comparées à celles attendues. Il y a donc plusieurs possibilités pour expliquer ces différences. La première est de considérer que les roches naturelles sont globalement plus riches en calcium que la lherzolite utilisée. Il se pourrait alors que la chimie des fluides soit contrôlée, au moins en partie, par des roches basiques (gabbro ou basalte). La seconde hypothèse est que le calcul à l'équilibre n'est pas réaliste car le système naturel est en déséquilibre thermodynamique. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons intégré des paramètres cinétiques dans nos modèles.

## 2) SIMULATIONS CINÉTIQUES

Le rôle joué par les paramètres de pression, température, et rapport eau/roche, précédemment considérés à l'équilibre, ont cette fois été testés avec des simulations de cinétique réactionnelle.

### 2.1) Effet de la pression

Afin de contraindre l'effet de la pression, nous avons simulé l'altération d'une lherzolite ayant la même granulométrie que celle utilisée dans nos expériences (1  $\mu\text{m}$ ). La modélisation a été réalisée à 300°C, avec un rapport eau/roche égal à 1, et pour des pressions allant de 100 à 2000 bar. L'eau intégrée dans la simulation est de l'eau douce.

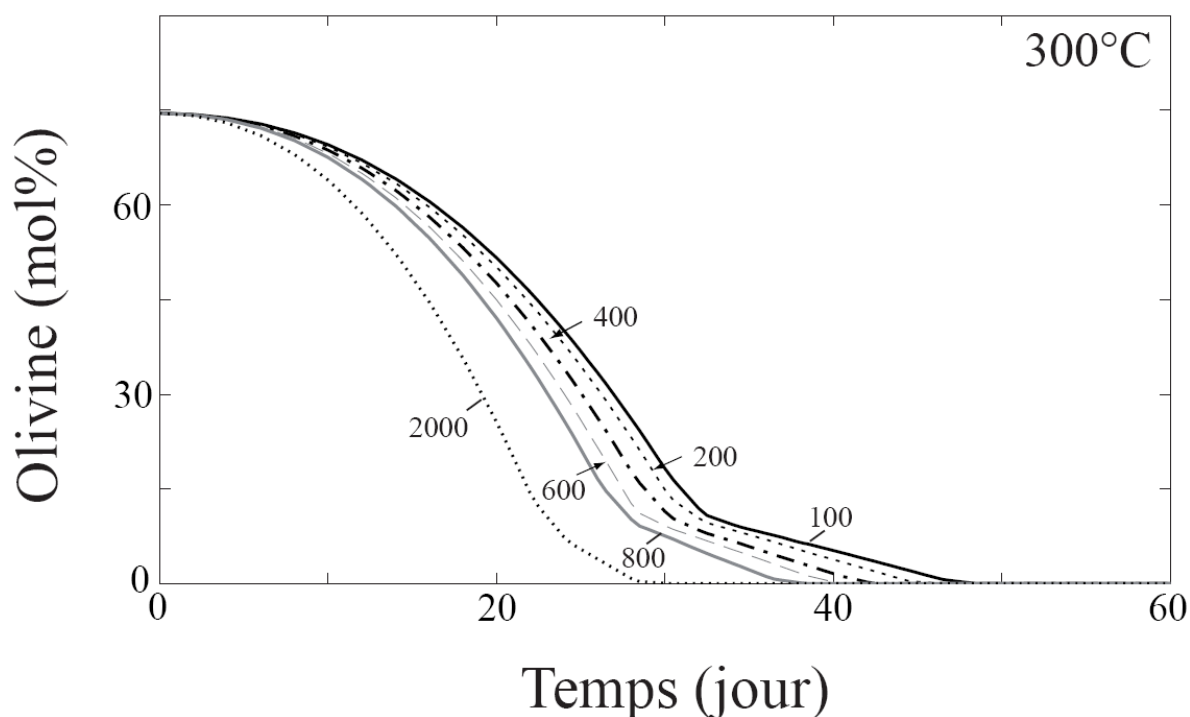


Figure 61 : Evolution de la quantité d'olivine en fonction de la pression.

Afin de simplifier le diagramme, seule l'évolution de l'olivine a été représentée sur la figure 61. Pour des pressions variant d'un facteur 20, les courbes correspondant à l'olivine sont très proches. Il en résulte que cette simulation montre clairement le peu d'effet de la pression sur la cinétique de la réaction.

## 2.2) Effet de la température

L'expérience n°3 a montré que la température influençait grandement la vitesse de serpentinisation. Pour confirmer ces données, nous avons ici testé la cinétique de réaction pour différentes températures à 100, 200, 300, et 400°C (Fig. 62).

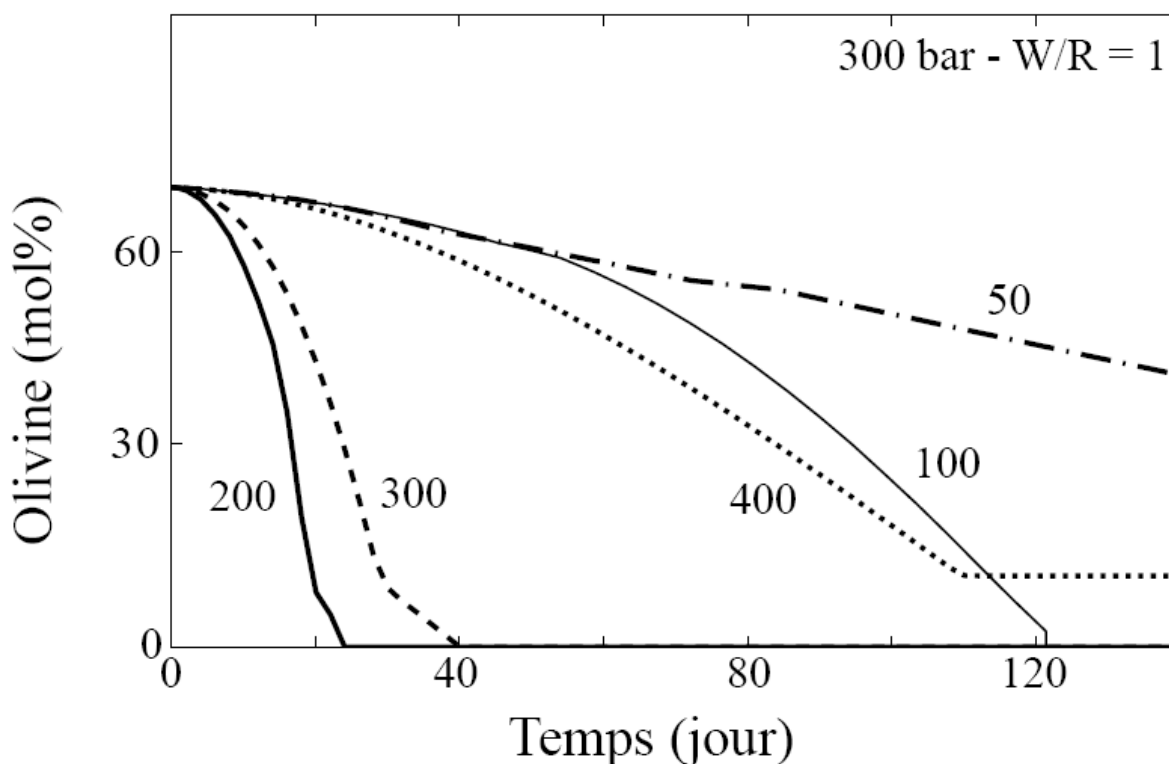


Figure 62 : Evolution de la quantité d'olivine en fonction de la température (nombre à côté des courbes en °C).

Comme attendu, la cinétique de la réaction de serpentinisation est fortement corrélée à la température. La réaction est ainsi très rapide entre 200 et 350°C, avec un maximum autour de 225°C, ce qui est en accord avec l'expérience n°3 (voir article 2). Si la vitesse de dissolution de l'olivine correspond très bien aux expériences réalisées avec agitateur magnétique pour homogénéiser la solution (expérience 1), cette vitesse est plus élevée que celle observée dans les capsules en or (expérience 3). Si l'on compare un réseau hydrothermal à une boucle simple, la vitesse d'avancée du front de fissuration issu du processus de serpentinisation est donc maximale autour de 225°C.



### 2.3) Effet du rapport eau/roche

Les modèles à l'équilibre ont montré que les faibles rapports eau/roche ( $<1$ ) pouvaient avoir une grande influence sur la composition de l'assemblage minéralogique final. Afin de déterminer l'influence de cette variable sur la cinétique de la réaction nous avons testé la vitesse de dissolution de l'olivine en fonction de différents rapports eau/roche (Fig. 63).

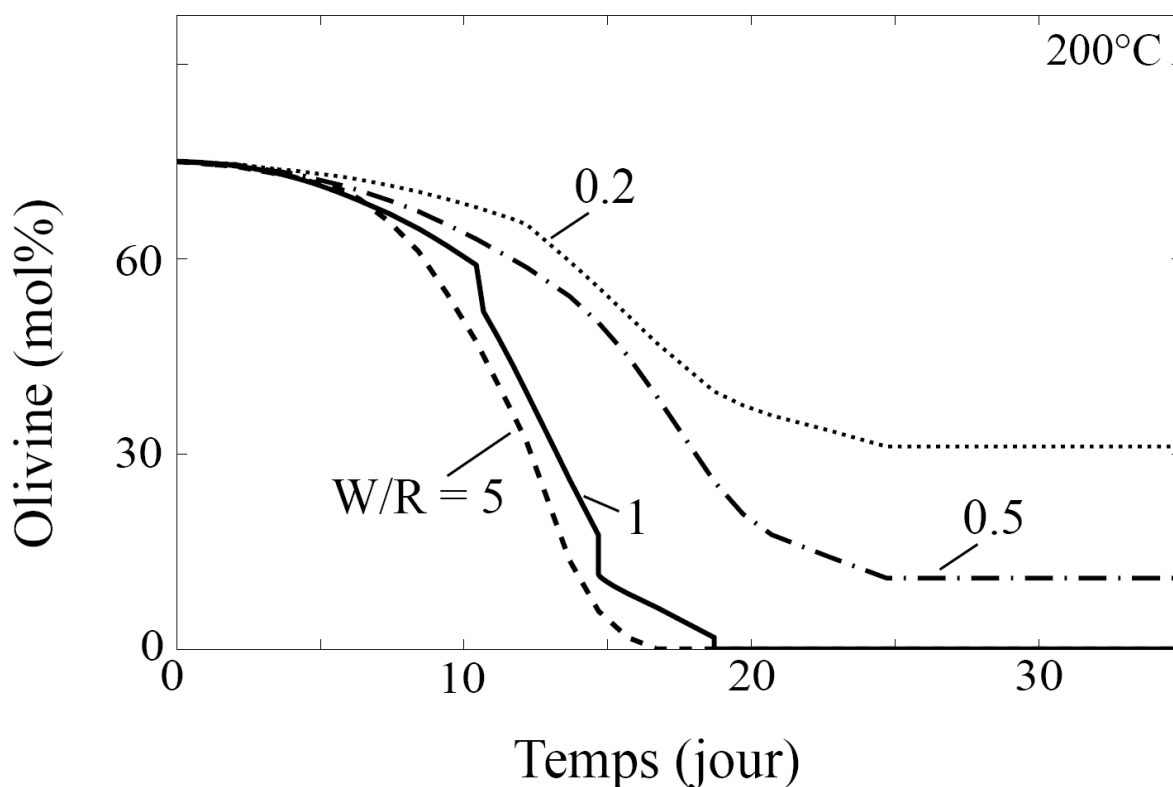


Figure 63 : Evolution de la quantité d'olivine, à 200°C, pour différents rapports eau/roche.

En accord avec les modèles réalisés à l'équilibre, l'olivine n'est pas complètement dissoute pour les rapports eau/roche inférieurs à 1. La durée de dissolution est également très variable suivant ce paramètre qui joue donc un rôle important vis-à-vis de la vitesse de la réaction. Malgré tout, son influence sur la vitesse de serpentinisation apparaît moins importante que celle de la température. Enfin, il est important de mentionner que les modèles effectués avec des rapports eau/roche inférieurs à 0,1 ne convergent pas, et ne sont donc pas représentés sur la figure.

### 2.4) Effet des solutions solides

Les olivines et les pyroxènes initialement présents dans la lherzolite échantillonnée constituent en réalité des solutions solides entre les pôles purs ferreux et magnésiens. Leur #Fe

(Fe/(Fe+Mg)) a été mesuré dans de précédentes études et est égal à environ 0,1. Comme la serpentine peut également incorporer du fer en grande quantité, nous avons donc définis une vingtaine de solutions solides « serpentine » ayant des #Fe différents (voir annexe B). Afin de contraindre l'effet de l'incorporation du fer dans la serpentine sur la vitesse de réaction, le processus de serpentinisation a été renouvelé quatre fois à 300°C/300 bar, avec un rapport eau/roche égal à 1. A chaque simulation, la capacité d'incorporation du fer dans la serpentine a été volontairement réduite par suppressions successives des solutions solides riches en fer dans la base de données. Ainsi, dans la dernière simulation, nous avons forcé le modèle à n'utiliser que la serpentine entièrement magnésienne (#Fe = 0).

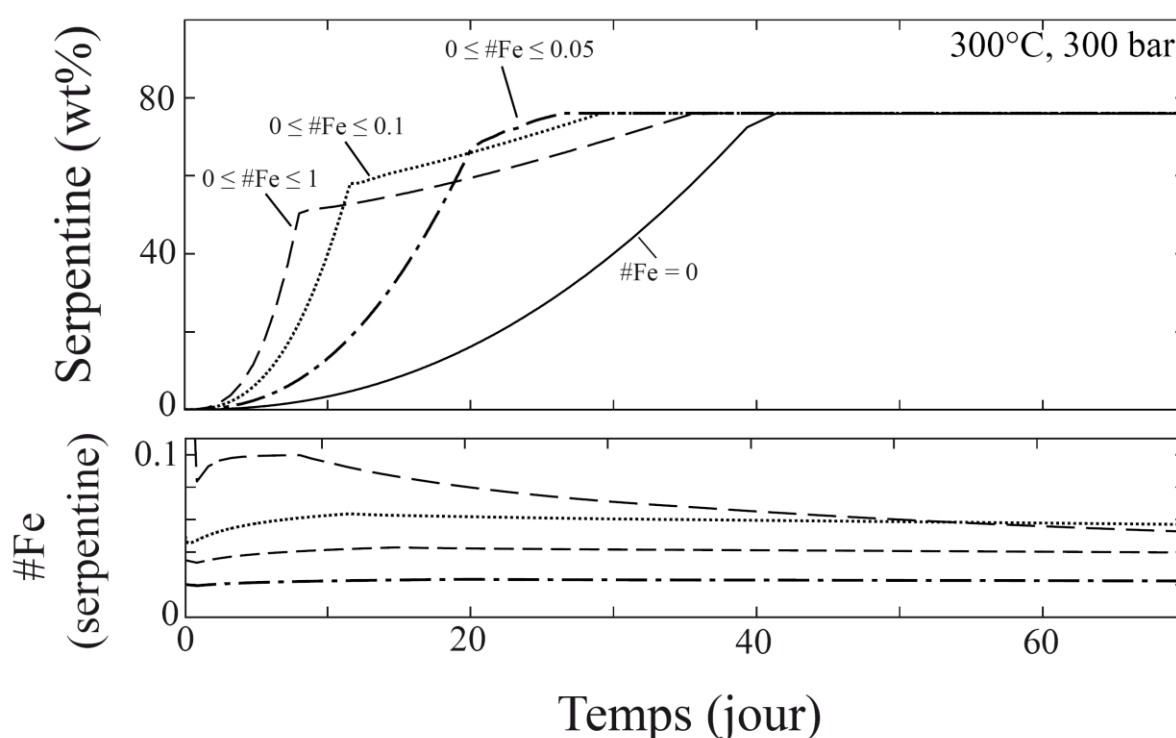


Figure 64 : Partie supérieure : Evolution de la quantité de serpentine (haut) et de sa teneur en fer (bas) en fonction du temps, calculée pour différentes fractions molaires de fer dans la serpentine.

Les résultats, représentés dans la figure 64, montrent que la vitesse de cristallisation est très dépendante de la concentration en fer autorisée dans les solutions solides. Ainsi, lorsque l'intégralité des solutions solides est disponible dans le modèle ( $0 \leq \#Fe \leq 1$ ), la réaction est très rapide. *A contrario*, la cinétique est trois fois plus lente lorsque l'on impose la cristallisation d'une serpentine entièrement magnésienne. La partie inférieure de la figure montre donc l'évolution de la concentration en fer au cours du temps. On remarquera que, le #Fe ne dépasse jamais la valeur 0,1, et ce même pour l'expérience dans laquelle toutes les solutions solides sont disponibles. Dans

ce système chimique, la quantité de fer dans la serpentine est donc ajustée par la précipitation (ou non) de magnétite. Ainsi, une forte incorporation de fer dans la serpentine ( $\#Fe > 0,1$ ) semble demander plus d'énergie au système que de faire cristalliser de la magnétite.

### 3) SIMULATIONS LE LONG D'UN CIRCUIT HYDROTHERMAL

---

La forte complémentarité entre nos expériences et les modèles présentés ci-dessus montrent clairement la forte influence des conditions physico-chimiques sur le processus de serpentinisation. Ces résultats permettent désormais d'envisager la réalisation de simulations plus complexes permettant de décrire l'évolution chimique d'un fluide au cours de son trajet dans la croûte océanique.

En effet, lorsque le fluide percole à travers la croûte, le passage des éléments en solution et la précipitation d'autres éléments sous la forme de phases minérales sera donc contrôlé par les différentes conditions P-T rencontrées. La composition du fluide change donc graduellement au fur et à mesure qu'il réagit avec l'encaissant, et un simple calcul des concentrations à l'équilibre pour différentes températures ne suffit donc pas pour expliquer la composition des fluides échantillonnés sur les fumeurs noirs.

Pour simuler cette évolution, nous avons réalisé une modélisation en plusieurs étapes. Lors de chacune d'entre-elles, une pression et une température sont fixées. Mises bout à bout ces étapes définissent ainsi un trajet P-T (hydrothermal) complet. A chaque étape, l'altération d'une péridotite est simulée à l'équilibre. On considère donc que le temps de résidence du fluide dans la croûte est suffisamment long pour qu'il s'équilibre avec l'encaissant en tout point du trajet. A l'issue de chaque simulation, la nouvelle composition du fluide est enregistrée, pour être réinjectée dans la simulation suivante avec de nouvelles conditions P-T. Ainsi, on calcule graduellement la composition et l'assemblage minéralogique attendu le long d'un chemin hydrothermal emprunté par un fluide dont la composition évolue.

La composition chimique de la roche traversée a été définie à l'aide de 4 modèles d'encaissant, dont 3 types de péridotite (dunite, harzburgite, lherzolite), ainsi qu'une serpentinite. Les trois premiers modèles simulent donc les premiers stades d'altération d'un complexe ultrabasique : lorsque les fluides circulent dans une péridotite non altérée. Le 4<sup>ème</sup> modèle simule quant à lui la circulation d'un fluide dans une croûte déjà serpentinisée. La longueur des temps de calculs nous a imposé la définition d'un seul chemin P-T. Celui-ci est présenté dans la Figure 65, et ses caractéristiques ont été définies en fonction des connaissances actuelles sur le système Rainbow. Ce chemin est déterminé de manière à ce que la température et la pression augmentent au cours du trajet « prograde » pour atteindre une valeur maximale autour de 400°C et 1000 bar, assurant les conditions supercritiques suspectées sur Rainbow (Charlou et al., 2002). Si la pression chute fortement par la suite, la température ne redescend que légèrement pour atteindre celle

mesurée au niveau des fumeurs ( $370^{\circ}\text{C}$ ). Ainsi la remontée des fluides le long du chemin « rétrograde » est considérée comme quasiment adiabatique. De plus, nous considérons que les fluides portés à haute température remontent certainement très rapidement. Il en résulte une disymétrie temporelle importante entre le nombre d'étapes des trajets « prograde » et « rétrograde » dans ce modèle (voir Figure 65). De plus, l'augmentation de la solubilité du magnésium liée à la baisse de température a tendance à « ouvrir » les conduits hydrothermaux situés sur le chemin « rétrograde », ce qui conduit là aussi à une meilleure circulation des fluides, et entraîne donc une remontée rapide des solutions hydrothermales.

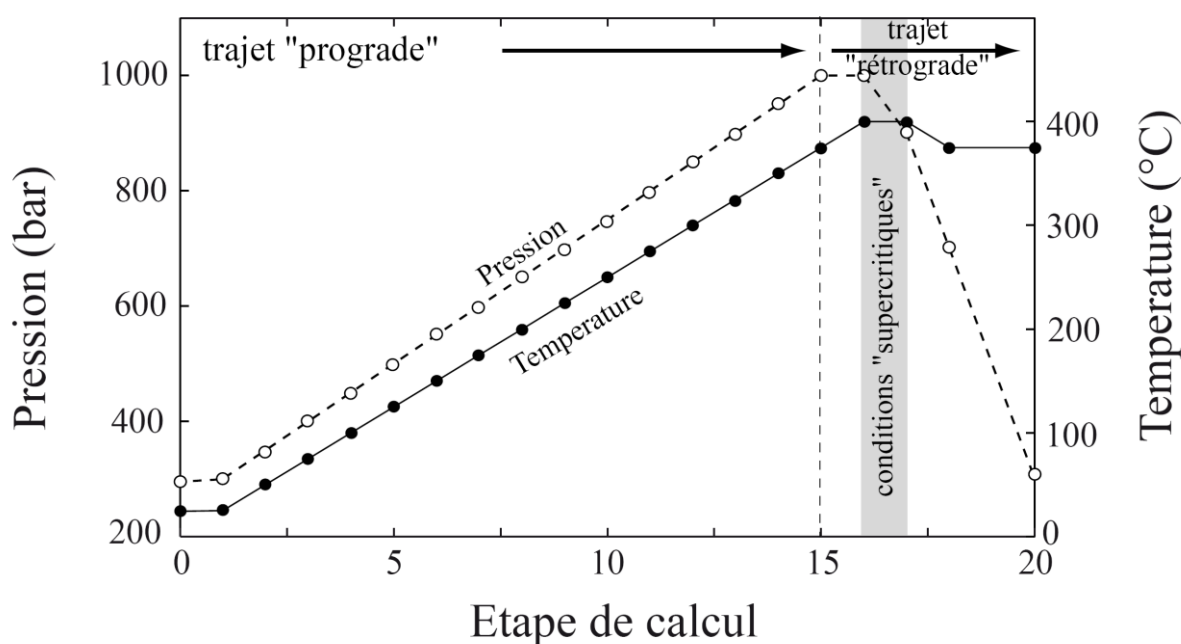


Figure 65 : Evolution des conditions P-T du modèle numérique. Les étapes pendant lesquelles le fluide est en conditions supercritiques sont marquées par l'aire grisée.

Les seules données naturelles qui nous permettent de valider ou non les simulations effectuées sont les compositions des solutions mesurées sur les fumeurs de Rainbow et/ou Logatchev. Aussi, une attention particulière sera portée sur les concentrations élémentaires calculées lors de la dernière étape du modèle.

### 3.1) Croûte « dunitique »

Dans cette simulation, la dunité a été définie comme étant uniquement composée d'olivine ayant un  $\#Mg$  égal à 0,9. La simulation effectuée sur une croûte « dunitique » montre que le processus de serpentinisation est efficace le long du chemin prograde (étape 1 à 14 sur les figures

65 ou 66a). De fait, après les différentes simulations réalisées à l'équilibre et/ou en mode cinétique, il apparaît que les conditions P-T définies le long de ce trajet sont idéales pour faire cristalliser la serpentine, la brucite, et la magnétite (Fig. 66). Par conséquent, les concentrations de Mg et Fe en solution diminuent ou restent basses durant cette étape. Dans le même temps, le pH diminue mais reste supérieur à 10 en accord avec nos précédentes simulations et les différentes publications parues sur le sujet (Allen et Seyfried, 2003 ; McCollom et al., 2009).

A partir de la 14<sup>ème</sup> étape (350°C, 950 bar), la composition du fluide ainsi que l'assemblage minéralogique changent brusquement. L'augmentation de température fait chuter le pH (Allen et Seyfried, 2003), et on observe une forte augmentation du magnésium en solution en accord avec l'arrêt de la serpentinisation, et une approche de l'équilibre forstérite-solution. De fait, l'assemblage minéralogique est essentiellement composé d'olivine en accord avec les conditions supercritiques régnant dans le fluide. Nous notons que les concentrations de Na et Cl n'évoluent pas dans ces conditions. Aussi, le modèle ne permet pas de simuler les potentielles séparations de phases observées (ou supposées) dans le milieu naturel. En revanche, le modèle simule remarquablement bien les dépôts sulfurés observés près des fumeurs puisqu'il fait cristalliser un sulfure de fer, la pyrrhotite, lors du trajet rétrograde (Marques et al., 2006, 2007). Plusieurs concentrations élémentaires calculées ne correspondent cependant pas à celles mesurées sur les sites Rainbow et Logatchev (voir Tableau 6). La quantité de magnésium est par exemple très élevée dans le modèle ( $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>), alors que les concentrations sont en dessous des limites analytiques de détection dans le milieu naturel (Mg = 0). De même, les valeurs en calcium sont très basses (de l'ordre de  $10^{-8}$  mol.L<sup>-1</sup>) par rapport à celles (de l'ordre de  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>) des sites naturels. Enfin, la quantité de silice est trois ordres de grandeurs plus faibles (de l'ordre de  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>) que les concentrations mesurées (de l'ordre de  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>). Ces résultats viennent probablement du fait que la péridotite utilisée est une dunite. Aussi, les concentrations de silice et calcium sont faibles dès le départ, alors que la quantité de magnésium est trop élevée pour correspondre à ces sites hydrothermaux.

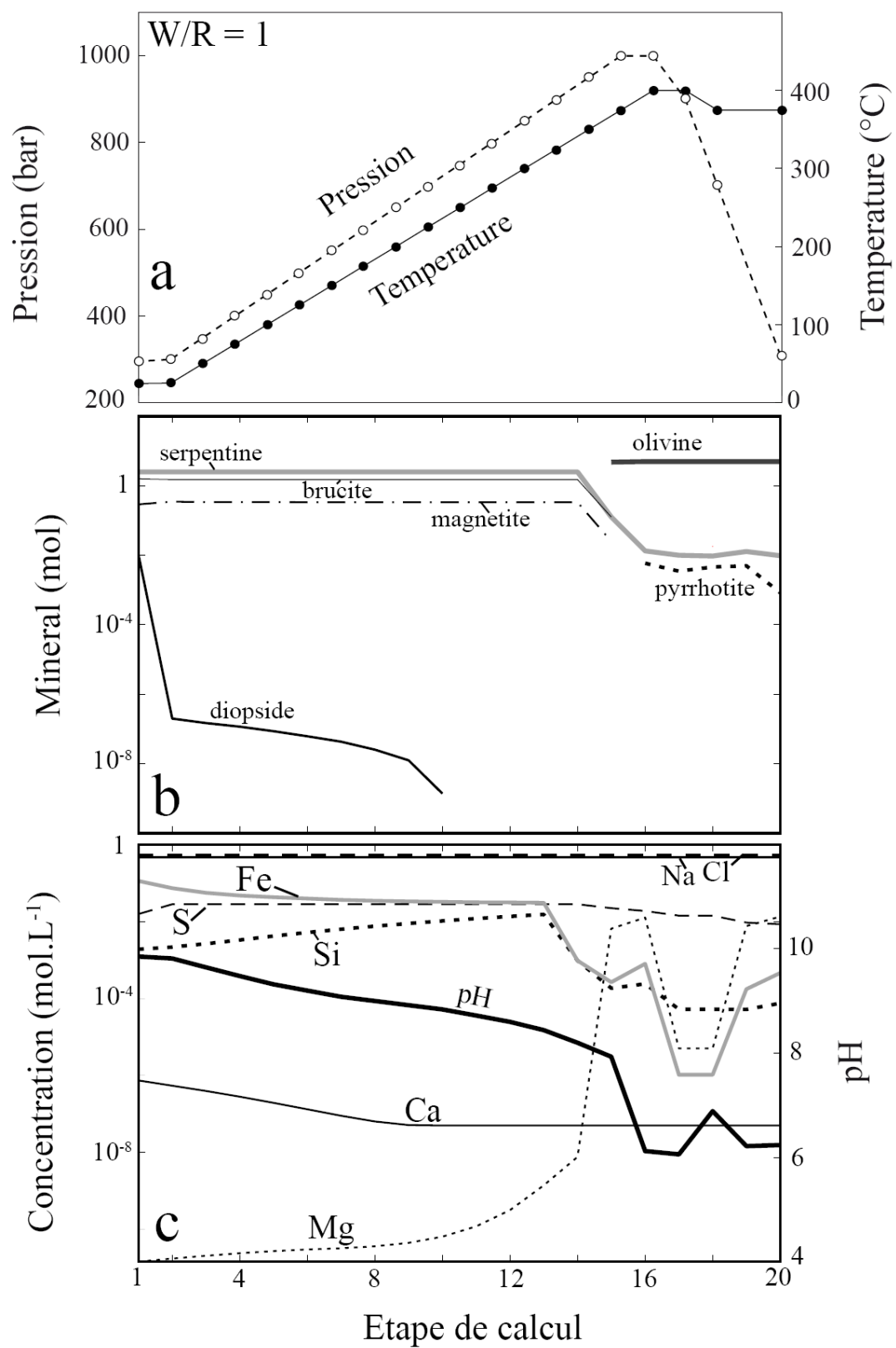


Figure 66 : Evolution de l'assemblage minéralogique (b) et de la composition du fluide (c) au cours du trajet hydrothermal (a).

	<i>Cl</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>S</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>pH</i>
<b>Étape 20</b>	0,54586	5,01E-08	0,01352	0,46906	0,01021	0,00857	7,57E-05	4,64E-04	5,59
<i>Rainbow</i>	0,75	0,066	0	0,553	0,0204	0	0,007	0,024	2,8
<i>Logatchev</i>	0,55	0,0028	0	0,45	0,02	0,005	0,007	0,02	3,3

Tableau 6 : Concentration des principaux éléments calculés après les 20 étapes de calcul (roche : dunite).

On en conclut que la péridotite altérée sur les sites Rainbow et Logatchev n'est pas une dunite.

### 3.2) Croûte « harzburgitique »

Afin de se rapprocher des concentrations mesurées dans le milieu naturel, la même simulation a cette fois été réalisée avec une harzburgite. Celle-ci est composée de 2/3 d'olivine, et 1/3 d'enstatite, chaque minéral ayant un #Mg égal à 0,9. La simulation est présentée dans la Figure 67.

De la même manière que la simulation réalisée avec la dunite, le trajet prograde est marqué par un intense processus de serpentinisation. La serpentine et la brucite constituent ainsi l'essentiel de l'assemblage minéralogique à l'équilibre entre les étapes 1 et 15. La magnétite est également présente sur ce trajet, à l'exception d'une zone autour de 200°C où le modèle préfère la remplacer par de la wüstite (FeO). Cela est vraisemblablement dû à des conditions plus réductrices dans le système. Sur le trajet prograde, les pH basiques initiaux diminuent largement, et passent de 10 à 7 entre les étapes 1 et 15. Dans le même temps, l'évolution des concentrations montre de fortes similitudes avec celles calculées dans le modèle précédent (dunite). Ainsi, le Mg est très bas dans un premier temps ( $10^{-10}$  mol.L<sup>-1</sup>) puis augmente à partir de 200°C en relation avec l'arrêt de la cristallisation de la brucite.

Sur le trajet rétrograde, la brucite disparaît. Au contraire l'olivine semble une nouvelle fois être stable lorsque les températures dépassent 375°C. A la fin du trajet prograde, l'assemblage à l'équilibre est à nouveau formé de serpentine et magnétite. Notons qu'à l'issue de la simulation, les faibles concentrations en Mg ( $10^{-8}$  mol.L<sup>-1</sup>) sont en accord avec les fluides analysés sur les fumeurs (voir Tableau 7). Les concentrations en Si et Fe sont également plus élevées (de l'ordre de  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> chacun), et la silice dépasse même légèrement les valeurs mesurées dans le milieu naturel. En revanche, les pH calculés sont légèrement plus élevés (6,6) que ceux relevés dans le milieu naturel (~3). Charlou et al. (2002) et Allen et Seyfried (2003) estiment d'ailleurs que les



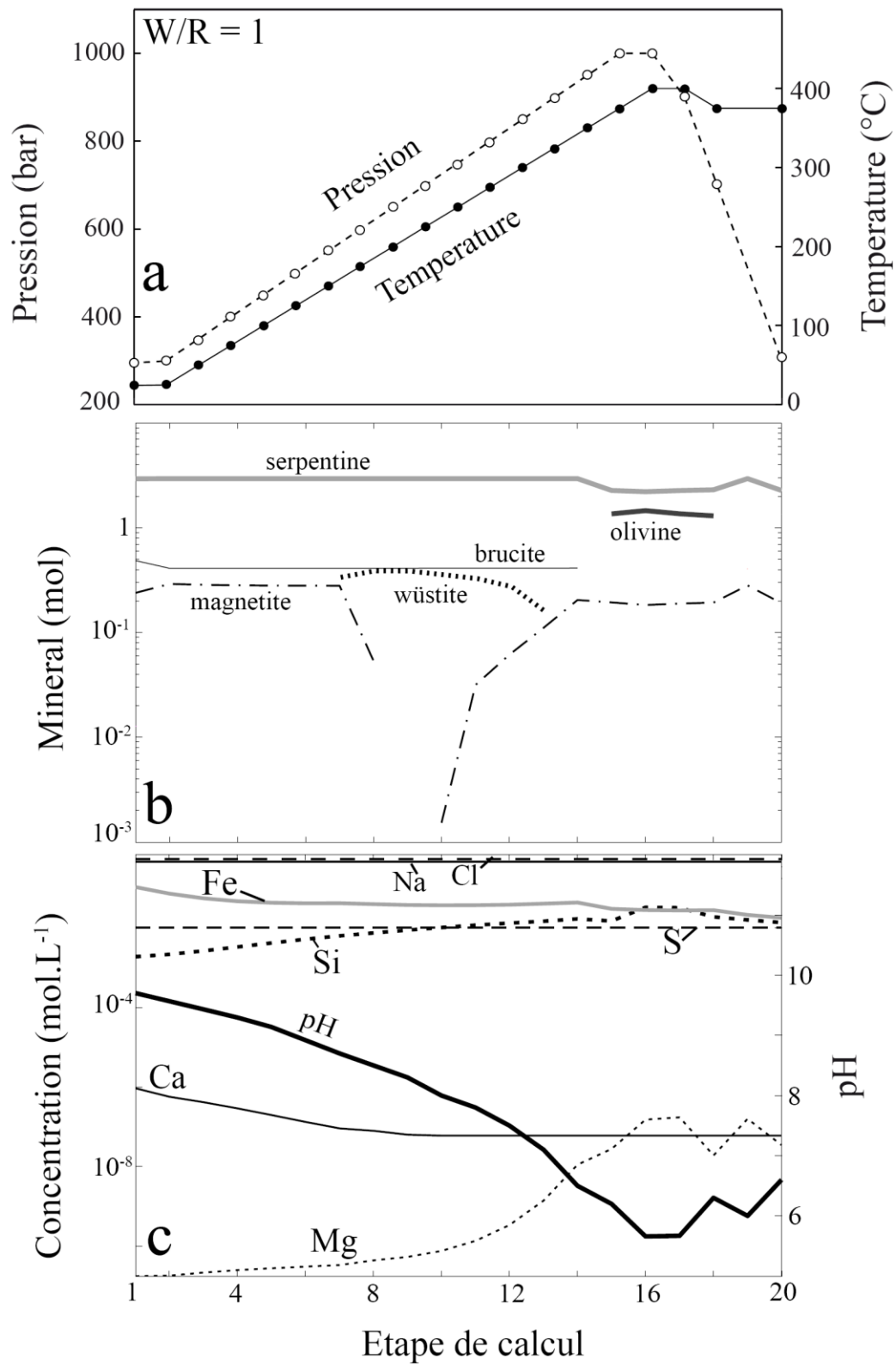


Figure 67 : Evolution de l'assemblage minéralogique (b) et de la composition du fluide (c) au cours du trajet hydrothermal (a).

faibles pH observés sur Rainbow et Logatchev sont imputables aux fortes concentrations en silice dans le fluide induites par la dissolution de grandes quantités de pyroxène. Néanmoins, cette simulation montre que la seule présence de l'enstatite (opx) ne suffit pas pour atteindre des pH très acides.

	<i>Cl</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>S</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>pH</i>
<b>Étape 20</b>	0.54586	5.98e-08	3.43e-08	0.46906	0.010210	0.015413	0.013786	0.018163	6,6
<i>Rainbow</i>	0,75	0,066	0	0,553	0,0204	0	0,007	0,024	2,8
<i>Logatchev</i>	0,55	0,0028	0	0,45	0,02	0,005	0,007	0,02	3,3

Tableau 7 : Concentration des principaux éléments calculés après les 20 étapes de calcul (roche : harzburgite).

### 3.3) Croûte « lherzolitique »

Dans le but d'obtenir à la fois les fortes concentrations en calcium et les bas pH mesurés sur les fumeurs des sites naturels, nous avons cette fois réalisé la simulation dans une lherzolite composée de 50 wt% d'olivine, 25 wt% d'enstatite, et 25 wt% de diopside (Figure 68).

L'assemblage minéralogique sur le trajet prograde est marqué une nouvelle fois par la présence de serpentine, de magnétite, et d'un peu de brucite. Le diopside n'est pas dissout et en conséquence la concentration en Ca reste globalement basse pendant toute la simulation ( $\sim 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>). Les concentrations en Fe, Si, et Mg, sont très proches de celles calculées avec la harzburgite. Les teneurs en Mg sont ainsi très faibles ( $\sim 10^{-8}$  mol.L<sup>-1</sup>), alors que les concentrations de Fe et Si correspondent bien à celles mesurées sur Rainbow ( $\sim 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>).

	<i>Cl</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>S</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>pH</i>
<b>Étape 20</b>	0,54586	4,86e-07	1,28e-08	0,46906	0,01021	0,014803	2,87e-02	2,53e-02	6,55
<i>Rainbow</i>	0,75	0,066	0	0,553	0,0204	0	0,007	0,024	2,8
<i>Logatchev</i>	0,55	0,0028	0	0,45	0,02	0,005	0,007	0,02	3,3

Tableau 8 : Concentration des principaux éléments calculés après les 20 étapes de calcul (roche : lherzolite).

En conclusion, cette modélisation ne montre pas de réelles différences avec la simulation réalisée sur une harzburgite puisque le diopside n'est pratiquement pas dissout.

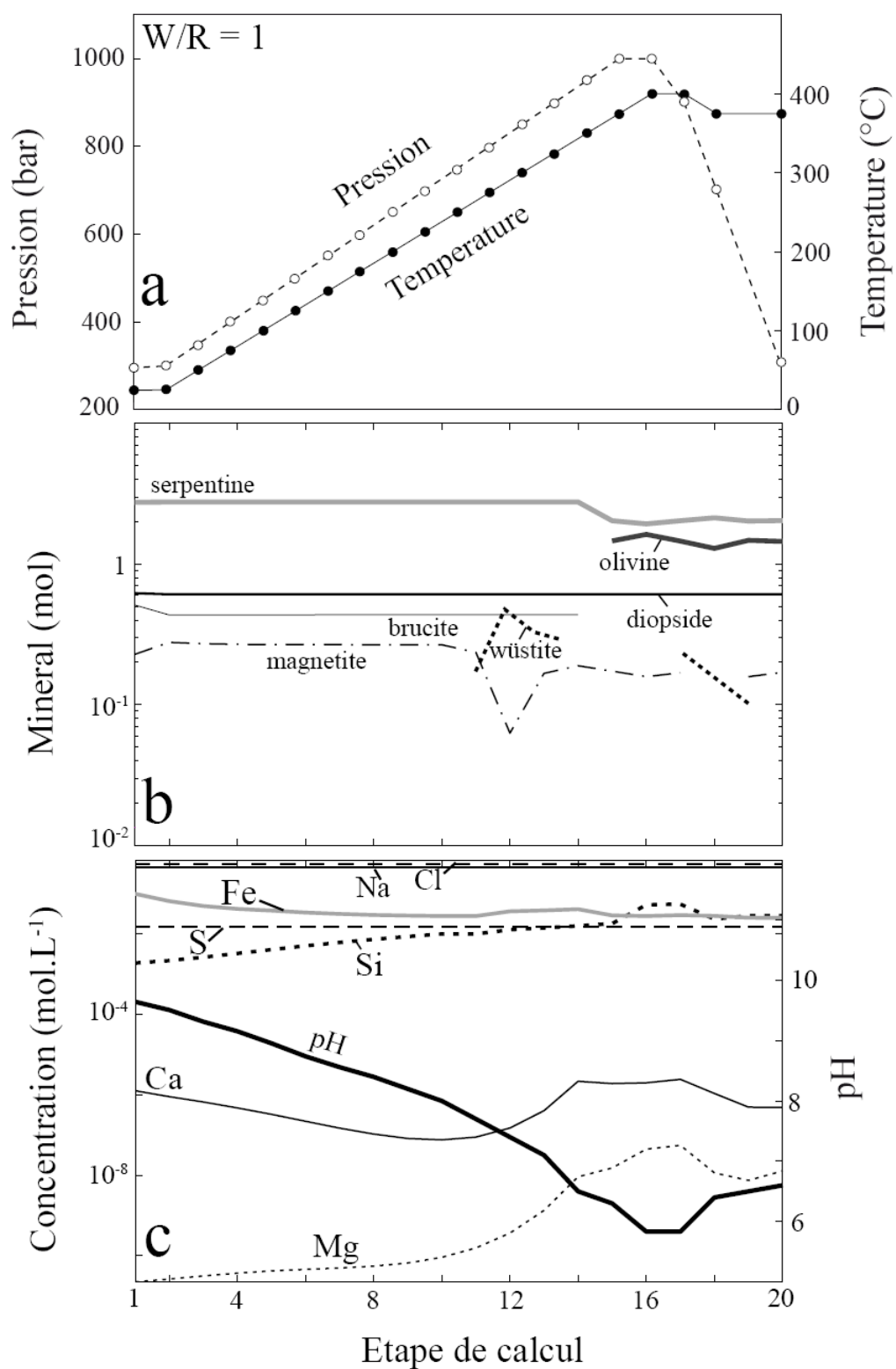
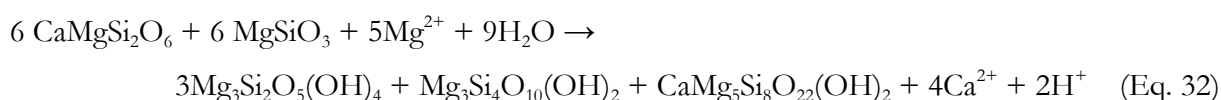


Figure 68 : Evolution de l'assemblage minéralogique (b) et de la composition du fluide (c) au cours du trajet hydrothermal (a).

Si les données expérimentales indiquent effectivement que la vitesse de dissolution du clinopyroxène (diopside) est bien inférieure à celle de l'enstatite et de la forstérite, les spectres de diffractions acquis sur les produits les plus altérés de l'expérience n° 1 montrent malgré tout une franche dissolution de ce minéral après 70 jours d'altération. Considérant les conditions physico-chimiques de cette simulation, il est donc évident que ce minéral doit être, en partie au moins, dissout lors d'une altération calculée à l'équilibre thermodynamique. Il est donc envisageable que les données cinétiques de dissolution du diopside implémentées dans notre modèle (base cinétique *ARXIM* tirée de Palandri et Kharaka, 2004) soient partiellement erronées en ce qui concerne le diopside. En s'affranchissant de ce facteur là, l'apport réel de calcium dans la solution par la dissolution du diopside pourrait induire la cristallisation de talc et de trémolite, contribuant ainsi à augmenter la concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  en suivant la réaction définie par Allen et Seyfried (2003):



Dans ce cas précis, la chimie des solutions prélevées sur les systèmes naturels serait donc plutôt issu de l'altération d'une lherzolite.

### 3.4) Croûte altérée : serpentinite

A partir des mesures de  $^{230}\text{Th}/\text{U}$  effectuées sur les dépôts de sulfures de Rainbow, l'âge du site hydrothermal est estimé à 10000 ans environ (Kuznetsov et al., 2006). Cette durée de vie est largement suffisante pour massivement altérer les roches ultrabasiques situées à proximité du site actif (voir Article 3 de ce manuscrit). On en déduit que les fluides émis sur les fumeurs traversent certainement une croûte en partie, ou entièrement serpentinisée. Dans le but de contraindre l'évolution de la composition d'un fluide en contact avec une serpentinite, nous avons défini une roche composée de 90 wt% de serpentine et 10 wt% de magnétite.

Comme on pouvait s'y attendre, la serpentinite n'est que très peu altérée au contact du fluide. Il en résulte que les principaux minéraux sont la serpentine et la magnétite. La brucite apparaît dès les premiers stades d'altération sur le trajet prograde, alors que l'hématite cristallise également, mais en très faible quantité, sur le trajet rétrograde. Si l'on compare les concentrations finales avec la chimie des solutions dans les systèmes naturels, on se rend compte que les concentrations de Si et Mg concordent plutôt bien. Néanmoins, les teneurs en Ca, et surtout Fe sont beaucoup trop faibles par rapports aux valeurs considérées sur Rainbow ou Logatchev.

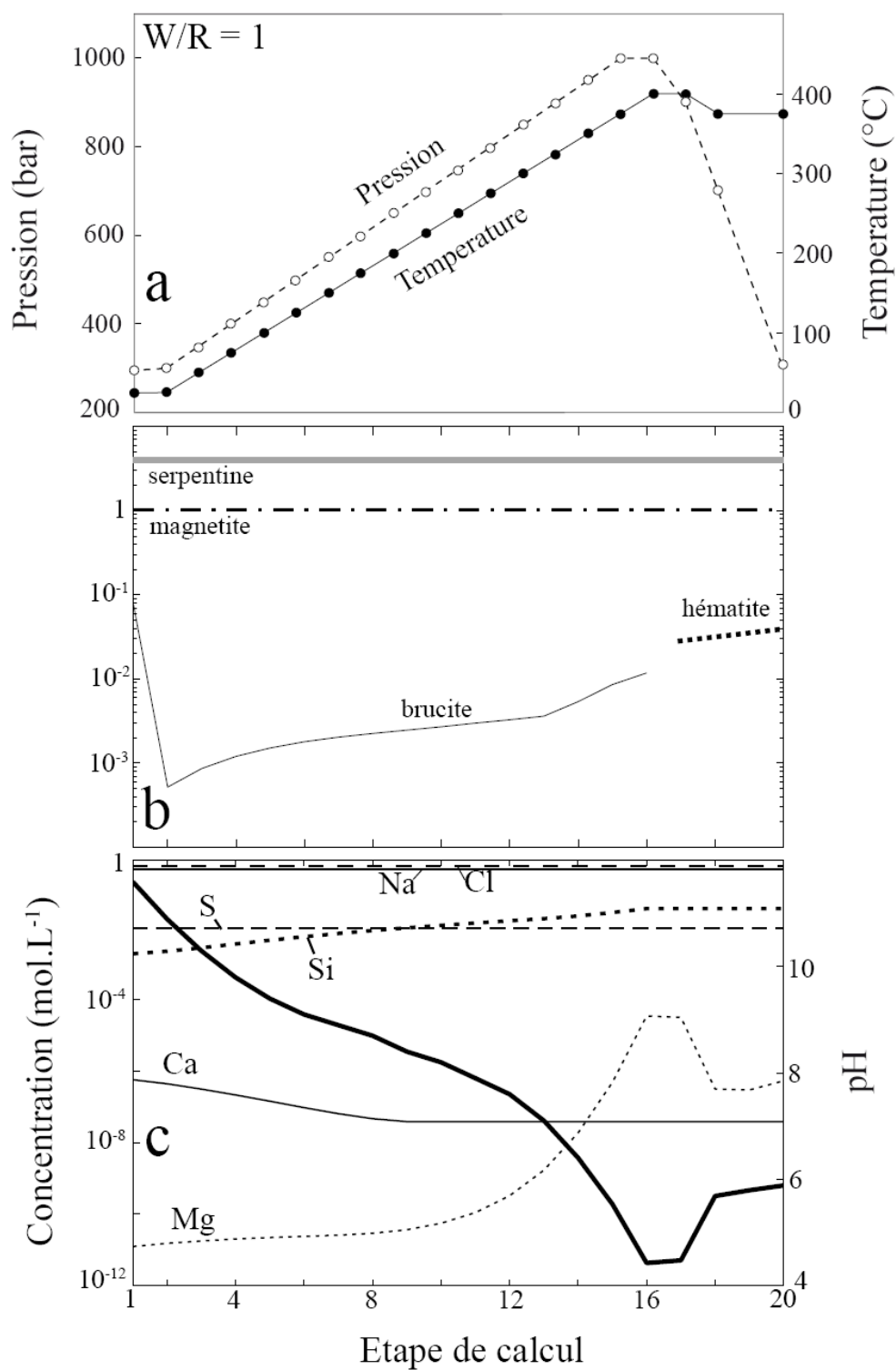


Figure 69 : Evolution de l'assemblage minéralogique (b) et de la composition du fluide (c) au cours du trajet hydrothermal (a).

	<i>Cl</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>S</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>pH</i>
<b>Étape 20</b>	0,54586	3,86e-08	5,35e-07	0,46906	0,01021	0,02824	3,59e-02	1,00e-12	5,88
<i>Rainbow</i>	0,75	0,066	0	0,553	0,0204	0	0,007	0,024	2,8
<i>Logatchev</i>	0,55	0,0028	0	0,45	0,02	0,005	0,007	0,02	3,3

Tableau 9 : Concentration des principaux éléments calculés après les 20 étapes de calcul (roche : serpentinite).

En conclusion, il apparaît qu'une serpentinite joue un rôle assez neutre vis-à-vis des processus hydrothermaux mis en jeu dans les systèmes naturels. Malgré tout, il reste envisageable que les fluides hydrothermaux situés dans les sites naturels ultrabasiques soient partiellement en contact avec des péridotites déjà serpentinisée, et notamment sur le trajet rétrograde.

### 3.4) Effet de la cinétique

Dans ces précédents modèles, nous avons considéré que le temps de résidence des fluides était suffisamment long à chaque étape du trajet hydrothermal pour réaliser des simulations à l'équilibre. En réalité, les vitesses de fluides mesurées sur les fumeurs atteignent de 1 à 2 m.s<sup>-1</sup> (Charlou, Pers. Com.). Si ces valeurs, mesurées sur un exutoire localisé, nous permettent d'estimer un débit global au sein du champ hydrothermal, elles ne donnent évidemment pas d'indication particulière sur les réelles vitesses des fluides en profondeur puisque la structure du réseau reste inconnue. En revanche, il est fort probable que la vitesse des fluides empêche les solutions d'atteindre l'équilibre thermodynamique avec l'encaissant pour chaque étape P-T définie dans le modèle.

Afin de tester l'effet de la cinétique de réaction sur la composition du fluide, nous avons réalisé une 5<sup>ème</sup> simulation avec un temps de calcul imposé (et arbitraire) de 2 jours à chaque étape du trajet P-T. Cette simulation nous permettra donc de caractériser les zones où le processus de serpentinitisation est le plus rapide, et nous permettra ainsi de déterminer la partie de la boucle hydrothermale où l'extension du réseau est la plus importante. L'encaissant est, une nouvelle fois, composé de lherzolite puisque les compositions des solutions issues de son altération sont les plus proches du milieu naturel (voir Tableau 9 pour la lherzolite).

Les résultats sont présentés dans la Figure 70. Les concentrations des espèces aqueuses évoluent assez peu puisque la quantité de minéral qui cristallise à chaque pas de temps (simplement 2 jours) est faible (Fig. 70b). A basse température, la brucite est le premier minéral à apparaître (Fig. 70c). La serpentine et la magnétite cristallisent à plus haute température. Comme on pouvait s'y attendre, le processus de serpentinitisation est le plus rapide dans une gamme de

température allant de 175 à 300°C, avec un pic autour de 200-225°C. Sur le trajet rétrograde, la cinétique diminue et c'est plutôt la dissolution du pyroxène qui permet la cristallisation de serpentine. La vitesse d'altération est donc maximale sur le trajet prograde.

Parallèlement, la Figure 70d montre l'évolution du #Fe dans la serpentine au cours de la simulation. On voit que ce minéral incorpore largement le fer aux basses températures et que le #Fe chute brutalement à partir de 200°C, et de manière corrélée avec la cristallisation de magnétite. Il est donc envisageable qu'une première production d'hydrogène s'effectue à basse température grâce à l'incorporation de  $\text{Fe}^{3+}$  dans la serpentine, suivi d'une production, plus massive due à l'incorporation couplée de  $\text{Fe}^{3+}$  dans la magnétite et la serpentine.

En conclusion, si ce modèle ne permet pas d'estimer les temps de résidence du fluide dans la croûte, il permet de caractériser la gamme de température où l'équilibre thermodynamique est atteint le plus rapidement (entre 150 et 350°C). Ces résultats sont globalement en accord avec ceux de l'expérience 3. Il semblerait néanmoins que les cinétiques de serpentinitisation utilisées dans la base de données d'ARXIM soient légèrement plus rapides à basse température que celles que l'on observe dans nos expériences. Malgré tout, cette expérience définit une nouvelle fois la zone de la croûte océanique dans laquelle la cristallisation de serpentine est importante, et précise ainsi la région où l'extension du réseau hydrothermal est maximale : la partie médiane du trajet prograde.

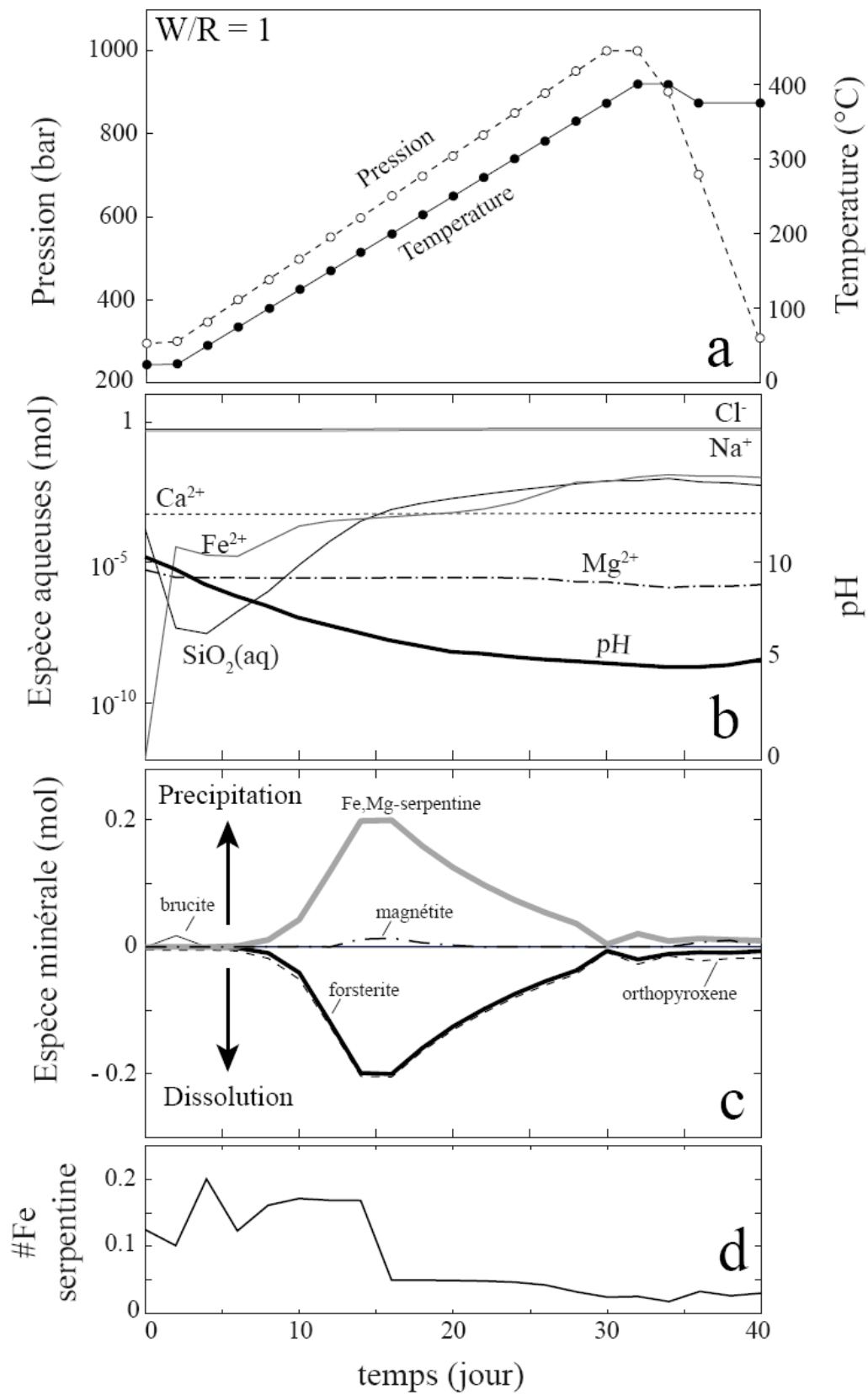


Figure 70 : Evolution de la composition du fluide (b), de l'assemblage minéralogique (c), et du #Fe dans la serpentine (d), le long d'un trajet P-T (roche : lherzélite).



Pour plus de lisibilité, les assemblages minéralogiques calculés à l'équilibre sont combinés aux données cinétiques représentées par une échelle de couleur sur la Figure 71b.

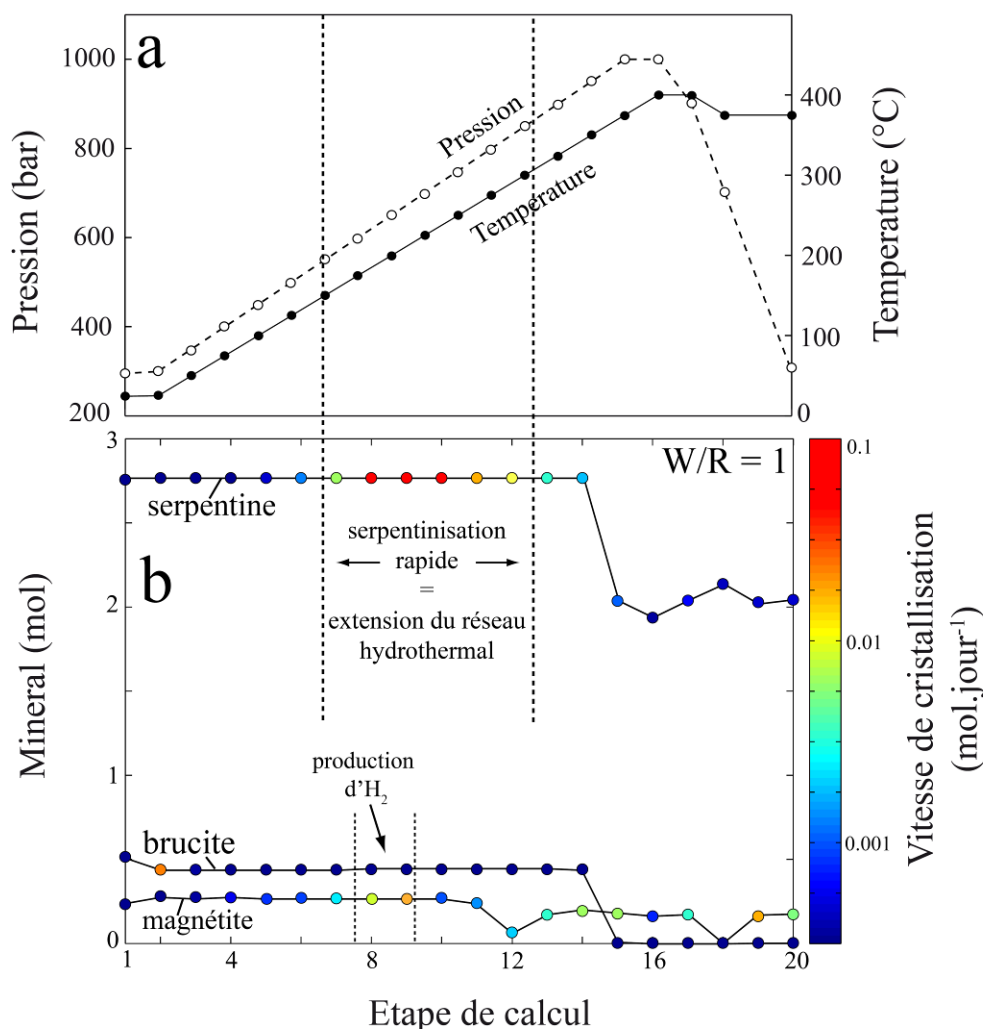


Figure 71 : (a) Trajet P-T simulé. (b) Evolution de l'assemblage minéralogique le long d'un trajet P-T initialement composé de lherzolite. La vitesse de cristallisation est représentée par une échelle colorée, calculée dans la simulation en déséquilibre.

En outre, les derniers modèles montrent que l'incorporation de fer dans la serpentine est importante à basse température. On en déduit là aussi que la production d'hydrogène effective à basse température est imputable à la cristallisation de Fe<sup>3+</sup>-serpentine. A partir de 200°C, la vitesse de serpentinisation accélère, mais l'incorporation de fer dans ce minéral diminue au profit de la cristallisation de magnétite. A ce moment là, c'est donc la formation de magnétite qui

contribue à produire de l'hydrogène. A partir de 350°C, la réaction de serpentinisation diminue fortement, et la production d'H<sub>2</sub> s'arrête.

En conclusion, les simulations effectuées le long d'un trajet P-T ont montré que les compositions des fluides mesurées sur les sites actifs comme Rainbow et Logatchev étaient possiblement issues d'une interaction à l'équilibre thermodynamique entre le fluide et l'encaissant. Par conséquent, le temps de résidence moyen des fluides dans la croûte doit être suffisamment long pour atteindre cet équilibre. En considérant la cinétique de réaction déterminée sur les fragments (expérience 8), on peut considérer que ce temps est de plusieurs mois, voire plusieurs années. Nous montrons également que l'encaissant permettant de simuler au mieux les compositions des fluides mesurées sur les fumeurs de Rainbow et Logatchev est la lherzolite. On note cependant que cette composition lherzolitique peut également résulter d'un mélange entre une dunite et un gabbro.



# V. DISCUSSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES



## DISCUSSION GÉNÉRALE

---

Les expériences et les calculs réalisés au cours de ces travaux de thèse apportent plusieurs éléments de réponse aux questions posées au début du manuscrit. Dans cette discussion, les principaux résultats obtenus sont rappelés, puis intégrés, dans un modèle d'ensemble reproduisant un système hydrothermal. Nous discuterons ensuite le bilan énergétique des réserves potentielles constituées par un site comme Rainbow, puis nous conclurons sur les éventuelles applications industrielles permettant de produire de l'hydrogène à partir de l'interaction eau/roche.

### Synthèse des principaux résultats

Indépendamment de la production d'hydrogène, nos résultats montrent que le processus de serpentinisation est principalement contrôlé par deux paramètres: la **température** et le **rapport eau/roche**.

Premièrement, l'expérience d'altération menée à différentes température (expérience 3) et les simulations numériques indiquent que la température joue un rôle prépondérant dans la cinétique de serpentinisation. Il apparaît ainsi que la **cinétique maximale** est effective autour de **250°C**. L'expérience d'altération menée à 300°C sur les fragments de péridotite (expérience 8), indique que dans des conditions naturelles, le volume serpentinisé est de 5% après 84 jours d'altération. Compte tenu du fait que le processus de fracturation n'a pas eu le temps de s'initialiser durant cette expérience, on peut considérer que la cinétique mesurée constitue la fourchette basse de la cinétique réelle. Deuxièmement, les modèles thermodynamiques montrent que le rapport eau/roche affecte surtout le degré d'altération de la péridotite à l'équilibre. Un faible rapport eau/roche favorise l'équilibre rapide de la solution avec l'encaissant, et arrête ainsi prématurément la réaction. Toutefois, la modélisation montre qu'il suffit d'un rapport eau/roche égal ou supérieur à 1 pour qu'une péridotite soit entièrement altérée à l'équilibre thermodynamique. Afin de mieux contraindre la production d'hydrogène liée aux réactions de serpentinisation, nous avons développé une méthode de caractérisation minéralogique qui nous a permis de déterminer, à partir de la spéciation du fer, les quantités d'H<sub>2</sub> produites dans nos expériences. L'un des premiers résultats de cette thèse est que l'hydrogène produit est bien lié à l'oxydation du Fe<sup>2+</sup> en Fe<sup>3+</sup>, et qu'il n'y a pas d'autre élément qui entre véritablement en jeu dans la production de ce gaz (voir article 1). Ce résultat a des répercussions directes sur la future

caractérisation des ressources énergétiques dans ce type de contexte car l'estimation couplée des teneurs en  $\text{Fe}^{3+}$  dans un échantillon avec les volumes de péridotite disponibles sur site permet de contraindre la réserve potentielle d'hydrogène de chaque site hydrothermal sondé.

Pour la première fois, nos données expérimentales indiquent que 1) le **pic de production d'hydrogène pour un volume de roche donné** est effectif autour de **350°C** (voir article 2), et 2) que la cinétique de serpentinisation est maximale autour de **250°C** (Figure 72). La quantité d'hydrogène produite sera alors maximale pour une température intermédiaire, autour de 325°C, pour laquelle les deux contributions (cinétique de serpentinisation et quantité d'hydrogène produite pour un volume de roche donné) seront optimales (voir Figure 72).

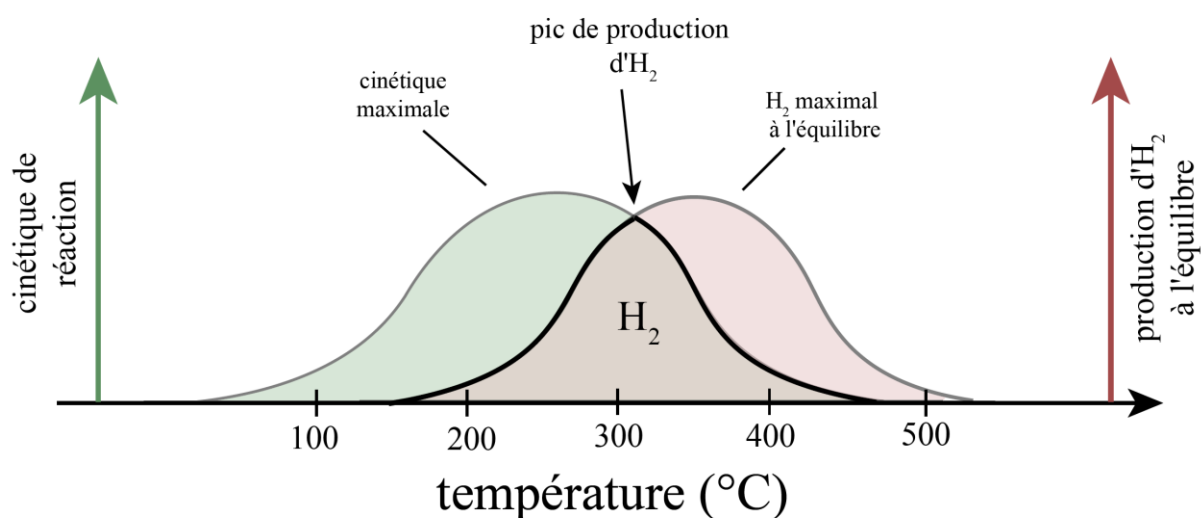


Figure 72 : Schéma représentant le pic de cinétique de serpentinisation (en vert), et le pic d' $\text{H}_2$  maximal à l'équilibre calculé en fonction de la température. Le recouvrement des deux pics s'effectue sur la gamme de température où la production d'hydrogène est maximale (autour de 325°C).

Nous avons également quantifié les contributions respectives de la magnétite et de la serpentine, à différentes températures et en fonction du temps, vis-à-vis de la production d'hydrogène. Bien que la magnétite soit toujours la première phase à apparaître, les modèles numériques menés à l'équilibre thermodynamique montrent que le fer issu de la dissolution de l'olivine et du pyroxène est majoritairement incorporé dans la serpentine à basse température (< 200°C). Par conséquent, la serpentine devient de plus en plus magnésienne lorsque la température augmente et que la magnétite cristallise en quantité plus abondante. **La production d'hydrogène à basse température est donc plutôt contrôlée par l'incorporation de  $\text{Fe}^{3+}$  dans la serpentine.**

Au-delà de 250°C, le  $\text{Fe}^{3+}$  se retrouve à la fois dans la magnétite et la serpentine. Les concentrations prédites en  $\text{Fe}^{3+}$  sont donc en accord avec celles mesurées dans les produits expérimentaux aux mêmes températures.

Pour des températures supérieures à 400°C, nos expériences montrent que la réaction de serpentinisation change brusquement en termes de cinétique. Dans ces conditions de température, les fluides sont supercritiques et la cinétique de réaction n'est plus contrôlée par la température car on se rapproche de l'équilibre serpentine/olivine (voir article 2 + simulations). A ces températures, la serpentine incorpore moins de  $\text{Fe}^{3+}$  qu'à 300°C et l'hydrogène produit provient donc essentiellement de la cristallisation de magnétite (voir article 2).

Dans cette étude, nous avons montré que les concentrations de magnétite et de serpentine à l'équilibre variaient non seulement en fonction des conditions P-T, mais également au cours du temps pour une expérience à P et T fixes. Cela peut s'expliquer par la cristallisation diachrone de ces deux phases. Si l'on se place à une température idéale de 300°C avec un rapport eau/roche égal à 1, l'hydrogène produit en premier lieu provient de la formation de magnétite (article 1). Ce résultat est également observé dans la veine synthétique cartographiée par microsonde électronique et microspectroscopie XANES puisque celle-ci est bordée par des alignements caractéristiques de magnétite qui reflètent les premiers stades d'altération de la péridotite (expérience 8). Enfin, ce résultat s'observe dans les expériences sous gradient dans lesquelles l'agencement comparé des dépôts de magnétite et de serpentine semble indiquer une cristallisation plus précoce de la magnétite. Dans un deuxième temps, la quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  incorporée dans la serpentine augmente brutalement et peut atteindre plus de 50 % du fer présent dans ce minéral. Temporellement, c'est au début de cette deuxième étape (« intermediate stage » dans article 1) que le pic de production d'hydrogène est atteint au cours de la réaction. Enfin, la dernière étape est marquée par un ralentissement de la production d'hydrogène en raison de l'importante baisse de  $\text{Fe}^{2+}$  disponible en solution. A ce stade, le fer est en effet déjà en grande partie incorporé dans la magnétite et/ou dans la serpentine. Après avoir écrit les équilibres réactionnels dans l'article 1, il ressort que la formation tardive de magnétite n'est possible qu'en considérant la dissolution partielle de la serpentine ferreuse suivant la relation suivante :



La magnétite est un minéral ubiquiste dans les serpentinites récoltées sur le fond océanique (Baronnet et al., 2007 ; Andreani et al., 2004 ; Andréani et al., 2007). On peut en conclure que ces roches ont largement eu le temps d'atteindre leur équilibre thermodynamique (terme de droite



dans la réaction). Par conséquent, le rôle de la serpentine vis-à-vis de la production d'hydrogène lors des premiers stades d'altération doit être en partie masqué par les recristallisations ultérieures de magnétite.

Enfin, les expériences menées sous gradient témoignent d'un important transport élémentaire depuis les zones froides vers les zones chaudes du circuit hydrothermal. En effet, les expériences 5, 6, 7 ainsi que les simulations numériques montrent que la solubilité du magnésium et du fer diminue lorsque la température augmente. Ce phénomène facilite donc la dissolution des péridotites à basse température, et favorise la cristallisation de minéraux ferromagnésiens, comme la serpentine, à des températures plus élevées. Ce type de processus engendre donc un gradient de composition chimique pouvant être le moteur d'un transport de matière par diffusion (en solution) depuis les parties froides vers les parties chaudes du complexe hydrothermal (voir expériences sous gradient). Si la convection est beaucoup plus importante que la diffusion, alors on peut imaginer un transfert de matière plus important, et qui se fera certainement sur de plus grandes distances. Si ni la taille ni la forme des sites hydrothermaux n'ont jamais été évaluées, les volumes serpentinisés à l'origine des flux d'hydrogène sur les fumeurs peuvent maintenant être estimés. En couplant les contraintes de températures fournies par nos expériences au gradient géothermique supposé dans le contexte de dorsale lente (en moyenne  $175^{\circ}\text{C.km}^{-1}$ ), on estime que le réseau hydrothermal s'étend le plus rapidement à une profondeur moyenne de 2 km et sur une épaisseur d'environ 1 km correspondant à l'intervalle de température dans lequel la cinétique de serpentinitisation est maximale ( $250\text{--}450^{\circ}\text{C}$ ). Au premier ordre, on peut estimer que l'extension du réseau hydrothermal se fait donc radialement selon une géométrie pseudo-cylindrique qui aura toujours une épaisseur d'environ 1 km. En considérant la durée de vie du site Rainbow à 10 000 ans, nous avons estimé le diamètre de la zone serpentinisée à environ 1500 m. Ainsi la production actuelle d'hydrogène est très probablement réalisée à quelques kilomètres des cheminées hydrothermales.

### Quelles en sont les implications sur le milieu naturel ?

En s'aidant des résultats majeurs résumés précédemment, nous proposons une description « pas à pas » des principaux processus d'interaction eau/roche qui se produisent le long d'une boucle hydrothermale. Ces processus sont illustrés dans la Figure 73 sous la forme d'une boucle de circulation hydrothermale séparée en une partie prograde, et une partie rétrograde.

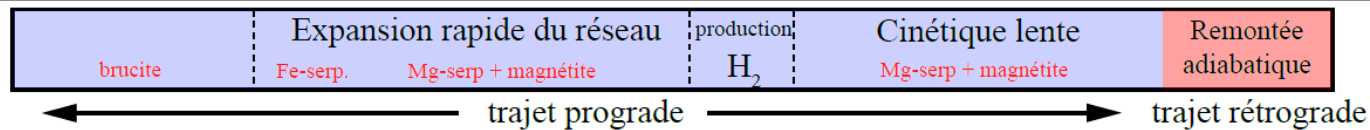
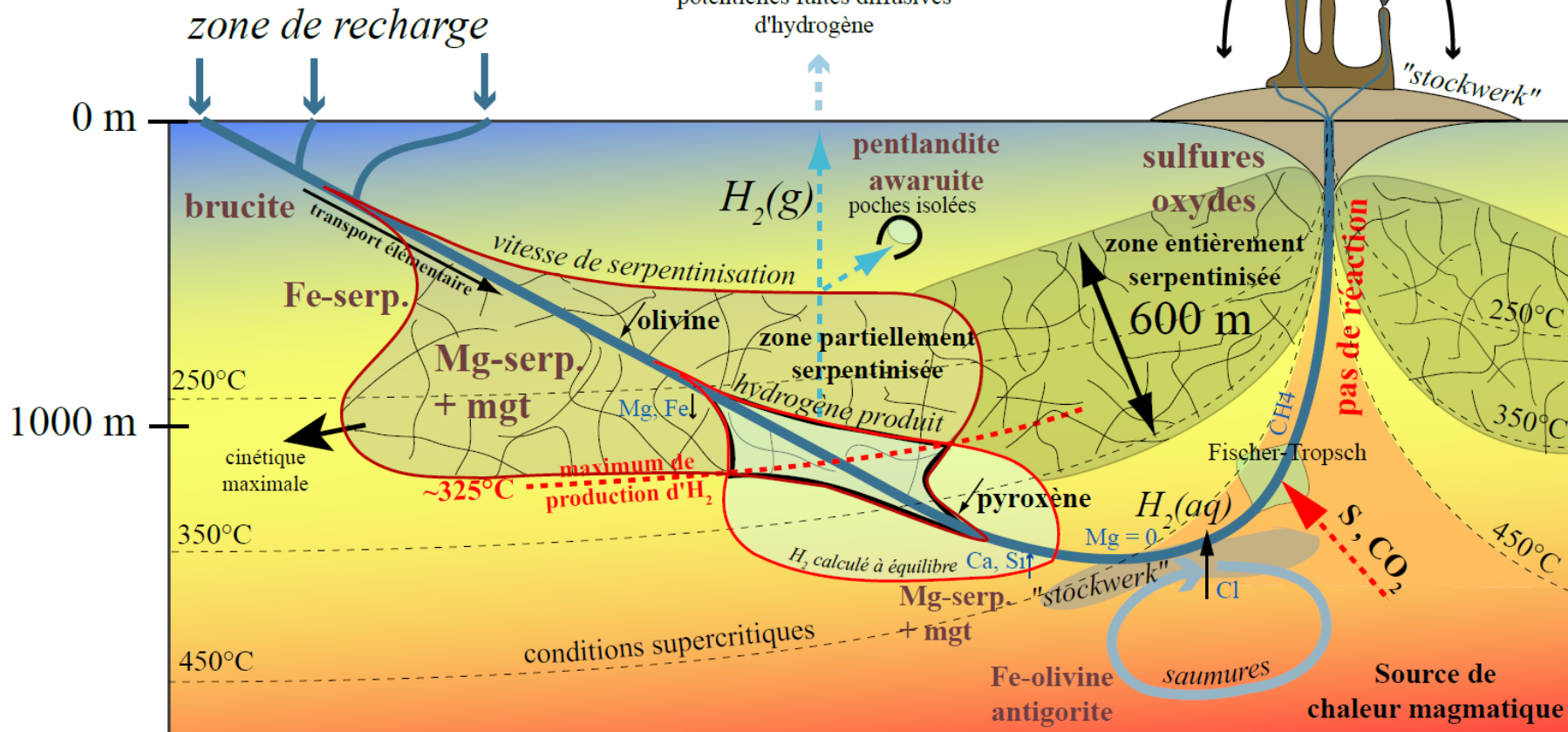
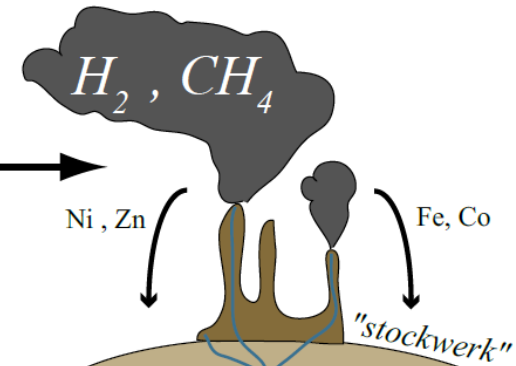
— représentation conceptuelle  
sans échelle spatiale

phases minérales

phases aqueuses

~1 km

potentielles fuites diffusives  
d'hydrogène



temps

*Figure 73 : Schéma général représentant les différents processus rencontrés le long d'une boucle hydrothermale (trait bleu épais). Notez que les zones entourées en rouge n'intègre pas la notion spatiale définie dans le schéma. La figure intègre également une dimension de temps suivant l'axe des x (voir le bas du schéma). Les minéraux dissouts (olivine ou pyroxène) sont précédés par une flèche noire pointée vers le bas ; les phases minérales à l'équilibre le long du trajet du fluide apparaissent en marron clair ; et les espèces en solution sont indiquées en bleu. La baisse de concentration des éléments en solution est représentée par une flèche tournée vers le bas (exemple Mg, Fe↓). Au contraire, l'augmentation de la concentration élémentaire est représentée par une flèche tournée vers le haut (exemple Ca, Si↑).*

Le moteur de la circulation hydrothermale est constitué par le fort gradient de température entre l'eau de mer (2°C) et la source magmatique (>600°C). Le champ de température est représenté par des isothermes en pointillés par un dégradé de couleur sur la figure 73. Grâce aux données récoltées lors des différentes missions en mer, la situation géographique et l'étendue du site Rainbow sont relativement bien connues aujourd'hui. En revanche, la taille de la zone de recharge, à partir de laquelle les fluides s'infiltreront dans la croûte océanique, rest inconnue. En raison de l'importante activité magmatique générée par la dorsale, la croûte océanique nouvellement formée est massivement fracturée dans la zone axiale de la ride. L'eau de mer peut donc facilement s'infiltrer en de nombreux endroits de la croûte océanique. Pour cette raison, on peut envisager que cette zone de recharge s'étende sur une très grande superficie autour du champ de fumeurs.

### *Trajet prograde*

Lorsque les fluides percolent à travers des microfissures de surface, leur faible température initiale ne permet pas une rapide altération des roches de l'encaissant. L'altération hydrothermale de la péridotite ne devient donc effective, en termes de cinétique, qu'à partir de quelques dizaines de degrés. En combinant la loi cinétique calculée dans l'article 2 avec la cinétique mesurée sur les cubes, on fait l'estimation qu'un fragment de péridotite est entièrement altéré à 50°C après environ 5000 ans. Sachant que la durée de vie des sites hydrothermaux est de quelques milliers d'années, on peut raisonnablement considérer que la roche ne s'altère pas en dessous de 50°C.

Dans un premier temps, c'est l'olivine qui se dissout préférentiellement. Les concentrations en magnésium et en fer augmentent dans la solution alors que les teneurs en silice restent faibles. A cette température, le premier minéral stable qui cristallise est donc la brucite (voir simulation

thermodynamique en déséquilibre). La précipitation de brucite contribue ainsi à baisser temporairement les concentrations en magnésium, et c'est pourquoi on observe une diminution de la précipitation de phases magnésiennes pour les températures comprises autour de 75°C.

En se réchauffant, le fluide atteint les températures à partir desquelles la cinétique de serpentinisation augmente fortement ( $> 150^{\circ}\text{C}$ ). A ces températures, la dissolution de l'olivine s'accompagne par une dissolution progressive du pyroxène (essentiellement l'enstatite) qui contribue à enrichir la solution en silice. La serpentine précipite alors massivement aux joints de grains, et par la même occasion, change le volume de la roche. Ce processus entraîne une intense fracturation de l'encaissant qui permet aux fluides de percoler dans de nouvelles zones non altérées. La surface réactive entre les minéraux primaires et la péridotite augmente alors fortement et le réseau hydrothermal croît, sur les niveaux géologiques situés entre 200 et 300°C, avec un maximum d'extension situé autour de 250°C. Sur la figure 73, ce pic de cinétique est représenté par l'épaisseur maximale de la zone partiellement serpentinisée qui est surlignée en rouge. Les expériences de cinétique menées sur les fragments montrent que la vitesse d'extension du réseau (avancée du front de serpentinisation) est de quelques centimètres par an. Or, si l'on considère la fracturation induite par la cristallisation de serpentine, l'expansion doit être encore plus rapide dans le milieu naturel. On en déduit que la chimie des fluides mesurée sur les fumeurs est donc majoritairement contrôlée par les réactions qui se produisent dans cette partie de la boucle hydrothermale. Paradoxalement, l'augmentation de la surface de réaction entraîne aussi, à débit d'eau constant, un piégeage croissant de l'eau qui est incorporée dans les phases secondaires hydroxylées. Cela induit une diminution importante du rapport eau/roche et peut localement freiner la vitesse des réactions, notamment dans les parties du système hydrothermal les plus difficilement accessibles aux fluides. Par ailleurs, la présence de minéraux très réducteurs (awaruite, pentlandite) suggère l'existence de poches de fluides isolées de la boucle de circulation principale. Ces minéraux ne peuvent se former qu'en présence d'un fluide très réducteur, et donc enrichi en dihydrogène. Cela laisse supposer qu'une partie certainement minime de l'hydrogène produit puisse s'échapper par percolation pour rejoindre ces poches, voire qu'il puisse diffuser sur le fond sous-marin.

Après avoir traversé cette zone de serpentinisation active, les fluides sont naturellement appauvris en Mg et Fe car ces éléments ont été précédemment intégrés dans les minéraux silicatés tels que la serpentine ou le talc (suivant la teneur en Si de l'encaissant). De plus, la diminution de la solubilité de ces éléments avec la température participe à abaisser leurs concentrations dans la solution. A plus haute température, l'effet de cinétique ainsi que le manque de magnésium en

solution prévient la cristallisation de grande quantité de serpentine. Le processus de serpentinisation est donc moins efficace et la croissance du réseau hydrothermal ralentit progressivement. A ces températures, le fer est alors plutôt incorporé dans la magnétite qui contrôle désormais l'essentiel de la production d'hydrogène. A 300°C, les veines synthétiques obtenues après l'altération de fragments centimétriques indiquent que le peu de fer incorporé dans la serpentine ( $\#Fe \sim 0.05$ ) se présente majoritairement sous forme ferrique, et ce après quelques dizaines de jours de réaction seulement (article 3). Au-delà de 250°C, les modèles de Allen et Seyfried (2003) montrent que le pyroxène se dissout plus rapidement que l'olivine. Il en résulte que la concentration en silice peut être suffisamment élevée pour localement permettre la cristallisation de talc, et ce malgré le fait que cette phase n'ait pas été observée dans nos expériences. Parallèlement, la dissolution du pyroxène, qui est généralement relativement riche en chrome, entraîne une incorporation significative de cet élément dans la serpentine. La concentration en chrome dans la serpentine pourrait donc potentiellement constituer un marqueur pertinent de température.

Autour de 300-325°C, le fluide atteint une température idéale à laquelle le maximum d'hydrogène sera produit (voir trait pointillé rouge sur Figure 73). Cette zone est représentée à cheval sur la zone de serpentinisation maximale, et le pic de production d' $H_2$  à l'équilibre (zone blanche surlignée en rouge).

Dans le cas de Rainbow, nous savons que les fluides continuent à se réchauffer pour atteindre les conditions supercritiques ( $T > 400^\circ C$ ). A partir de 400°C, le fluide approche les champs de stabilité définis par l'olivine et le pyroxène, tout deux situés autour de 500°C à ces pressions. Il en résulte une cinétique de réaction de plus en plus lente. Notez que ces conditions sont proches de celles observées dans les zones de subduction dans lesquelles Evans (2010) prévoit une coexistence entre l'olivine et la serpentine (de type antigorite) liée à la baisse du  $\#Mg$  dans l'olivine. Cela est dû au fait que la vitesse d'interdiffusion dans ce minéral augmente fortement pour ces températures, et permet donc un rééquilibrage rapide en fer avec les phases minérales environnantes (Dohmen et Chakraborty, 2007). Le fer incorporé dans l'olivine ne permet donc plus à la magnétite de précipiter. Si les processus mis en jeu dans ces conditions de température restent mal connus, de nombreux auteurs font état d'une séparation de phase entre un saumure, très dense, et une phase dite « claire », beaucoup plus légère. D'après les modèles de circulation hydrothermale imaginés par Lister, une boucle hydrothermale secondaire et de haute température pourrait même exister en profondeur, au-dessous de la boucle hydrothermale principale. Au demeurant, ce deuxième circuit pourrait servir de « réceptacle » aux fluides sur-salés, issus de la

séparation de phase, et qui auraient migré gravitairement jusque dans les parties inférieures du réseau hydrothermal. Les échanges intermittents de fluides entre ces deux boucles pourraient ainsi expliquer les pulses de saumures parfois observés sur certains fumeurs. Il reste que nos résultats issus des expériences menées en conditions supercritiques (expérience 7 et 8) montrent que la réaction de serpentinisation n'est pas, ou très peu, perturbée par la présence de fluides très salés. La forte oxydation du fer relevée dans l'expérience 3 à 450°C suggère d'ailleurs qu'une quantité significative d'hydrogène puisse être produite à ces températures. Enfin, cette partie du système hydrothermal est marquée par la contamination du système par des fluides d'origine volcanique, riche en CO<sub>2</sub> et soufre. C'est donc dans cette zone que l'hydrogène et le CO<sub>2</sub> peuvent potentiellement se combiner pour former des hydrocarbures par réaction de type « Fischer-Tropsch », ces dernières étant d'ailleurs catalysées par la présence d'oxyde chromifère tels que les chromites (Foustoukos et Seyfried, 2004).

### *Trajet rétrograde*

On considère généralement que la solution hydrothermale commence à remonter sur le trajet rétrograde lorsque sa température atteint 500°C. Le réseau hydrothermal densément ramifié rencontre alors un plan de faille qui permet de drainer les fluides sur quelques conduits majeurs dont les débits sont très élevés. La solution remonte ainsi à grande vitesse (voir trajet rétrograde beaucoup plus court que le trajet prograde sur Figure 73). L'absence de magnésium dans les fluides récoltés sur les fumeurs atteste de l'absence de réaction de serpentinisation sur ce trajet. Les conduits empruntés sont donc probablement déjà serpentinisés et le fluide n'interagit plus avec l'encaissant (voir simulation numérique avec une serpentinite). En outre, l'augmentation de la solubilité du Mg, attendue avec la baisse de température, devrait au contraire faciliter le passage du magnésium en solution lors de la remontée du fluide. Or, les concentrations en magnésium sont nulles au niveau des fumeurs, ce qui témoigne d'une remontée quasi-adiabatique des fluides. Enfin, au contact avec l'eau de mer à 2°C, la plupart des cations sous formes dissoutes (Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>2+</sup>) rattrapent leur seuil de solubilité et précipitent en se combinant aux principaux anions disponibles dans le système (O<sup>2-</sup> et S<sup>2-</sup>). Les dépôts résultant de ce processus sur le fond sous-marin seront alors constitués d'oxydes et de sulfures riches en métaux de transition, pouvant former un gisement d'intérêt pour l'industrie minière.

Malgré le fait que la seule et réelle contrainte naturelle que nous ayons sur les sites hydrothermaux soit la composition chimique des roches et des fluides récoltés sur et autour des

fumeurs, nous commençons désormais à bien comprendre les processus ayant lieu durant les différentes étapes d'altération se déroulant durant la circulation d'une solution dans une croûte océanique ultrabasique. Toutefois, le manque de données structurales précises constitue une véritable limite pour atteindre un niveau d'interprétation plus complexe dans ce type de système géodynamique. De fait, si nous pouvons estimer la taille et le volume général du réseau hydrothermal à partir d'une forme simple (cylindre), il est en revanche impossible d'appréhender la complexité de sa forme, et donc son extension précise, à l'heure actuelle. En conclusion, la progression de nos connaissances sur ce type de contexte géologique doit très certainement passer par la mise en place de campagnes de forage, à la fois sur le site actif et sur les zones qui l'entourent.

## PERSPECTIVES

---

### Perspectives Scientifiques

Ce travail apporte de nouvelles informations sur la production d'hydrogène observée sur certains sites hydrothermaux. Il permet ainsi de définir de nouvelles pistes de recherche. Dans nos expériences, nous avons travaillé avec un rapport eau/roche plus ou moins constant. Or la modélisation montre que ce rapport influe énormément sur la cinétique et le déroulement du processus de serpentinisation. L'impact de ce paramètre devra être affiné par la mise en place de nouvelles études expérimentales dans lesquelles les rapports eau/roche devront être variables. Enfin, la plupart des expériences ont été réalisées à température et pression constantes, ce qui ne reflète en aucun cas les conditions rencontrées par un fluide lors de son trajet dans la croûte océanique. Il faudrait donc désormais faire évoluer ces paramètres durant l'altération pour reconstituer les différentes conditions P-T rencontrées lors de la circulation des fluides dans la croûte océanique. Parallèlement, la production d'hydrocarbures n'a pas pu être réellement étudiée. Les hydrocarbures mesurés sur les fumeurs sont pourtant d'une grande importance puisqu'ils pourraient être à l'origine de la vie sur Terre. Pour cela, plusieurs expériences de serpentinisation devraient être menées avec différentes pressions partielles de CO<sub>2</sub> dans le but de contraindre les conditions idéales de production de molécules hydrocarbonées. Le rôle catalyseur de certains minéraux sulfurés et/ou oxydés présents sur les fumeurs pourrait également faire l'objet d'études complémentaires.

### Perspectives industrielles potentielles

Quelles sont les réserves énergétiques sur la dorsale atlantique ?

A l'issue de notre première expérience, nous avons déterminé la quantité d'hydrogène produite en fonction de la masse de péridotite altérée. Dans les conditions de températures optimales (i.e., ~300°C), il apparaît que 1 kg de lherzolite produit environ 0,1 mole de dihydrogène. Deux calculs ont été réalisés afin de quantifier, au premier ordre, les réserves d'hydrogène naturel que constitue sur une année (1) **Pouverture d'un kilomètre de dorsale lente**, et (2) **le fonctionnement du site Rainbow**.



### *Production annuelle d'hydrogène sur 1 km de dorsale*

Les roches ultrabasiques sont généralement déjà serpentinisées lorsqu'elles entrent en subduction. Leur altération par hydrothermalisme est donc effective sur le plancher océanique et doit aboutir à la production d'hydrogène. Ainsi, chaque tronçon de dorsale peut être assimilé à une réserve potentielle d'hydrogène.

Dans le but de calculer la quantité d'hydrogène produite sur un tronçon de dorsale, nous devons connaître la proportion de croûte océanique composée de roches ultrabasiques. De récentes estimations ont été réalisées à partir de données gravimétriques, de la rugosité du fond océanique, et des échantillons récoltés lors des campagnes de forage. Aussi, Cannat et al. (2004, 2010) estiment que le volume de roche ultrabasique représente environ 9% du volume total de la croûte océanique (Fig. 74).

En considérant une croûte épaisse de 6 km (Chen, 1992) et une vitesse d'expansion de la lithosphère atlantique de  $2 \text{ cm.an}^{-1}$ , le volume serpentinisé sur un tronçon de 1 km de dorsale lente est égal à :

$$\text{Volume} = 6000 \times 1000 \times 0,02 \times 2 \times 0,09 = 21\,600 \text{ m}^3 \quad (\text{Eq. 33})$$

épaisseur   longueur   expansion   %roche ultrabasique

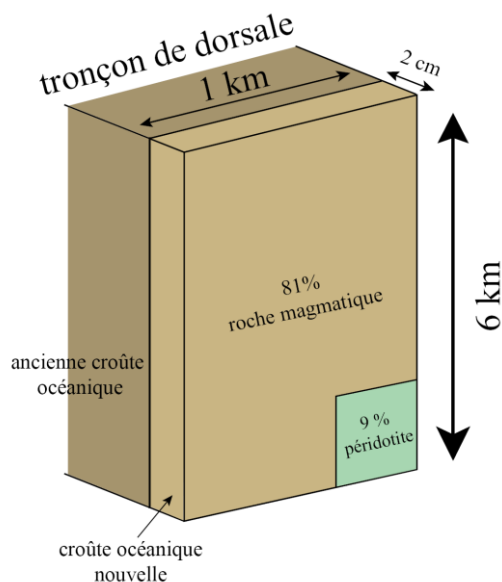


Figure 74 : Schéma simplifié du tronçon de dorsale utilisé pour calculer la quantité d'hydrogène produite chaque année sur la dorsale médio-atlantique.

Toujours d'après l'expérience 1, cette quantité peut être convertie en nombre de moles d'hydrogène produites par an. En sachant que 1 m<sup>3</sup> de lherzolite a une masse de 1000 × 3,3 = 3300 kg, on obtient une production de H<sub>2</sub> annuelle égale à :

$$H_2 = 21\,600 \times 3300 \times 0,1 = \mathbf{7,12 \times 10^6} \text{ moles.an}^{-1} \quad (\text{Eq. 34})$$

L'énergie dégagée par la combustion de l'hydrogène (calculée en Pouvoir Calorifique Supérieur, ou PCS) est égale à 286 kJ.mol (McGlashan, 2010). Par conséquent, l'énergie dégagée sur un segment de dorsale long de 1 km représente  $286\,000 \times 7,12 \times 10^6 = \mathbf{2,04 \times 10^{12}}$  Joules.an<sup>-1</sup>. Sans comparaison cette valeur peut paraître abstraite. En la convertissant en baril équivalent pétrole (1 baril = 5,86 × 10<sup>8</sup> J), on obtient une valeur de **3474** barils.an<sup>-1</sup>, ce qui apparaît comme relativement faible. Cependant, la dorsale médio-atlantique a une longueur de 10 000 km. Si l'on considère cette dorsale comme homogène d'un point de vue compositionnel et structurel, les réserves d'hydrogène intégrées sur toute sa longueur représentent  $3,473 \times 10^7$  barils.an<sup>-1</sup>.

### *Bilan énergétique du site Rainbow*

L'étude du bilan d'hydrogène et de méthane sur un site hydrothermal comme Rainbow se révèle plus intéressant d'un point de vue de l'exploitation de la ressource énergétique. De fait, et malgré la présence avérée de fuites diffuses autour du site actif (pouvant atteindre des flux supérieurs d'un ordre de grandeur à ceux calculés sur les fumeurs, Charlou Pers. Com.), les gaz issus des réactions de serpentinisation (qui se produisent sur de gros volumes de croûte océanique) sont principalement concentrés au niveau d'un seul émissaire : le champ de fumeurs actifs. Sur Rainbow, la production d'hydrogène et de méthane sont respectivement de 16 et 2,5 mmol.L<sup>-1</sup> (Charlou et al., 2002). En reprenant le calcul effectué dans l'article 3 (partie 2), on en déduit que les productions d'hydrogène et de méthane associées aux réactions de serpentinisation sur ce site hydrothermal sont égales à :

$$H_{2(Rainbow)} = N_{as} \cdot V_f \cdot \pi \cdot R^2 \cdot C_{H_2} = 10 \times 1,5 \times 3,14 \times 0,05^2 \times 16 = 1,884 \text{ mol.s}^{-1} \quad (\text{Eq. 35})$$

et

$$CH_{4(Rainbow)} = N_{as} \cdot V_f \cdot \pi \cdot R^2 \cdot C_{CH_4} = 10 \times 1,5 \times 3,14 \times 0,05^2 \times 2,5 = 0,294 \text{ mol.s}^{-1}$$

où  $N_{as}$  est le nombre de fumeurs actifs,  $V_f$  est la vitesse moyenne des fluides ( $\sim 1,5 \text{ m.s}^{-1}$ ),  $R$  est le rayon moyen d'un évent hydrothermal ( $R = 0,05 \text{ m}$ ),  $C_{H_2}$  et  $C_{CH_4}$  sont les concentrations molaires d'hydrogène et de méthane par  $\text{m}^3$ .

En une année, le site produit ainsi :

$$1,884 \times 365,25 \times 24 \times 3600 = \mathbf{5,945 \times 10^7} \text{ moles d'hydrogène,}$$

et

$$0,294 \times 365,25 \times 24 \times 3600 = \mathbf{9,278 \times 10^6} \text{ moles de méthane.}$$

Le bilan énergétique calculé avec la somme des deux gaz est de  $2,44 \times 10^{13} \text{ J.an}^{-1}$ , soit **41 716** barils de pétrole par an. A titre de comparaison, cela correspond à la production d'hydrogène calculée sur 12 kilomètres de dorsale en une année, ce qui donne une idée du volume drainé par les fluides hydrothermaux récoltés sur Rainbow.

Cette fois encore, les réserves énergétiques calculées apparaissent comme relativement faibles si on les compare à la consommation journalière des Etats-Unis d'Amérique, qui est de 20,7 millions de barils (estimation British Petroleum, 2008). Par conséquent, et malgré les fortes concentrations en hydrogène relevées sur certains sites hydrothermaux, le peu de sites actuellement découverts ne permet pas à l'heure actuelle d'imaginer la présence d'importantes ressources énergétiques. De plus, si l'on considère les difficultés d'accès aux fumeurs de grandes profondeurs, il apparaît difficile, en l'état actuel de nos connaissances, d'envisager une exploitation à grande échelle de ce type de ressources. En revanche, les champs hydrothermaux constituent de vastes ressources minérales. En particulier, les dépôts de sulfures et d'oxydes (type VMS) associés aux précipitations observées sur le site actif peuvent constituer un intérêt majeur d'un point de vue minier puisqu'ils concentrent de grandes quantités de nickel, cobalt, cuivre, et zinc. Ces nouveaux gisements pourraient donc un jour constituer de nouvelles ressources en matières premières.

## Production d'hydrogène dans d'autres contextes géodynamiques

La production d'hydrogène liée à l'altération hydrothermale de roche ultrabasique n'est pas propre au contexte de dorsale lente.

En dehors de ce contexte géodynamique, les conditions physico-chimiques requises pour produire de l'hydrogène peuvent localement être réunies dans les zones de subduction. En effet, des parties non serpentinisées de croûte océanique peuvent entrer en subduction et subir un processus d'hydratation (Ulmer and Trommsdorff, 1995). Evans (2010) propose d'ailleurs que l'hydrogène produit dans ce contexte ne résulte pas de la cristallisation de magnétite mais qu'il provient en réalité de l'incorporation massive de fer dans l'antigorite à l'équilibre avec l'olivine. Parallèlement, d'importantes quantités d'hydrocarbures ont été mesurées sur des volcans de boue sous-marins, qui dégagent essentiellement du méthane. Toutefois, cette production est généralement associée à une intense activité biologique (Charlou et al., 2003 ; Koschinsky et al., 2007, Nuzzo et al., 2009) et n'est donc pas directement issue d'interactions fluide/roche.

En sortant du cadre terrestre, l'hydrothermalisme est aussi largement décrit dans le domaine de la planétologie. La présence de smectites et de serpentines a par exemple été mise en évidence dans certaines chondrites carbonées (surtout du type CI), et sont le résultat de l'altération de minéraux ferro-magnésiens dans les astéroïdes parents (Zolensky and McSween, 1988 ; Zega et al., 2006). Le fer y est d'ailleurs souvent sous la forme  $\text{Fe}^{3+}$ , et pourrait être un témoin d'une production passée d'hydrogène, voire de la formation d'hydrocarbures complexes favorables à l'apparition de la vie dans un contexte astéroïdale (Brearley and Jones 1998; Krot et al. 2005). Enfin, les récentes découvertes de dégazage de méthane à la surface de mars suggèrent l'existence d'un possible hydrothermalisme, et donc de la présence d'eau liquide dans le sous-sol de cette planète pouvant peut-être abriter la vie (Formisano et al., 2004 ; Mustard et al., 2005 ; Atreya et al., 2007, Encrenaz, 2008).

## Valorisation industrielle (voir Annexe C)

Durant cette thèse nous avons également réalisé plusieurs altérations aqueuses sur des échantillons riches en fer à la fois d'origine naturelle, comme le basalte, mais aussi issus des industries sidérurgiques et minières, comme les laitiers. Les produits utilisés se sont généralement révélés inefficaces pour produire de grandes quantités d'hydrogène (voir Annexe C). Cependant, ces expériences constituent une première approche de valorisation de ce type de déchets et il faudrait réaliser le même type d'expérience sur des laitiers contenant du fer sous forme ferreuse pour arriver à produire de l'hydrogène. Leur valorisation potentielle doit donc passer la mise en place de projets et d'études plus approfondis.



# Bibliographie



- Abu-Jaber N.S., Kimberley M.M. 1992. Origin of ultramafic-hosted vein magnesite deposits. *Ore Geology Reviews* 7, 155-191.
- Agrinier P., Cannat M. 1997. Oxygen isotope constraints on serpentinization processes in ultramafic rocks from the Mid-Atlantic Ridge (23°N), *Proc. Ocean Drilling Program Sci. Results* 153, 381–388.
- Allen D. E., Seyfried W. E. J. 2003. Compositional controls on vent fluids from ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges: an experimental study at 400 °C, 500 bars. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 1531–1542.
- Allen D. E., Seyfried W. E. J. 2004. Serpentinization and heat generation: Constraints from Lost City and Rainbow hydrothermal systems. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 68, 1347-1354.
- Alt J. C., 1995. Subseafloor processes in Mid-Ocean Ridge hydrothermal systems. In: Humphris, S.E., Zierenberg, R.A., Mullineaux, L.S., Thomson, R.E. (Eds.), *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological and Geological Interactions*. AGU Geophysical Monograph 91, 85–114.
- Alt J. C., Shanks W. C. 1998. Sulfur in serpentinized oceanic peridotites: Serpentinization processes and microbial sulfate reduction. *J. Geophys. Res.* 103, 9917–9929.
- Alt J. C., Shanks W. C. 2003. Serpentinization of abyssal peridotites from the MARK area, Mid-Atlantic Ridge: Sulfur geochemistry and reaction modelling. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 67, 641–653.
- Andrault D., Muñoz M., Bolfan-Casanova N., Guignot N., Perillat J-P., Aquilanti G., Pascarelli S. 2010. Experimental evidence for perovskite and post-perovskite coexistence throughout the whole D'' region. *Earth and Planetary Science Letters*. Article in Press.
- Andreani M., Baronnet A., Boullier A.-M., Gratier J.-P. 2004. A microstructural study of a crack-seal type serpentine vein, using SEM and TEM techniques. *Eur. J. Mineral.* 16, 585–595.
- Andreani M., Mevel C., Boullier A-M., Escartin J. 2007. Dynamic control on serpentine crystallization in veins: constraints on hydration processes in oceanic peridotites. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 8, 1-24.



- Andreani M., Grauby O., Baronnet A., Muñoz M. 2008. Occurrences, composition and growth of polyhedral serpentines. *European Journal of Mineralogy* 20, 159-171.
- Atreya S.K., Mahaffy P.R., Wong A.S. 2007. Methane and related trace species on Mars: Origin, loss, implications for life, and habitability. *Planetary and Space Sciences* 55, 358-369.
- Augustin N., Lackschewitz K.S., Kuhn T., Devey C.W. 2008. Mineralogical and chemical mass changes in mafic and ultramafic rocks from the Logatchev hydrothermal field (MAR 15°N). *Marine Geology* 256, 18-29.
- Aumento F. and Loubat H. 1971. The Mid-Atlantic Ridge near 45°N. XVI. Serpentinized ultramafic intrusions. *Canadian Journal of Earth Sciences* 8, 631-663.
- Aumento F., Loubat H. 1971. The Mid-Atlantic Ridge near 45°N. XVI. Serpentinized ultramafic intrusions. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 8, 631-663.
- Auzende A. L., Daniel I, Reynard B., Lemaire C., Guyot F. 2004. High-pressure behaviour of serpentine minerals: a Raman spectroscopic study. *Phys Chem Minerals* 31, 269–277.
- Bach W., Garrido C.J., Paulick H., Harvey J., Rosner M. 2004. Seawater-peridotite interactions: First insights from ODP Leg 209, MAR 15° N. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 5. Q09f26 doi: 10.1029/2004GC000744
- Bach W., Paulick H., Garrido C. J., Ildefonse B., Meurer W. P. and Humphris S. E., 2006. Unraveling the sequence of serpentinization reactions: petrography, mineral chemistry, and petrophysics of serpentinites from MAR 15°N (ODP Leg 209, Site 1274). *Geophys. Res. Lett.* 33, L13306.
- Baranenko V.I., Kirov V.S. 1989. Solubility of hydrogen in water in a broad temperature and pressure range. *Atomic Energy* 66, 30-34.
- Barriga F., Costa I., Ribeiro A., Fouquet Y., Ondreas H., Parson L., FLORES Scientific Party, 1997. The Rainbow serpentinites and serpentinite – sulphide stockwork (Mid-Atlantic Ridge AMAR segment): a preliminary report of the FLORES results. *Eos Trans.* 78, F832 (abstr.).
- Baronnet A., Andreani M., Grauby O., Devouard B., Nitsche S., Chaudanson D. 2007. Onion morphology and microstructure of polyhedral serpentine. *Am. Mineral.* 92, 687-690.

- Batuev B.N., Krotov A.G., Markov V.F., Cherkashov G.A., Krasnov S., Lisitsin Y.D. 1994. Massive sulfide deposits discovered and sampled at 14°45'N, Mid-Atlantic Ridge. *BRIDGE News L.* 6, 6–10.
- Bender M., Broecker B., Gornitz V., Middel U., Kay R., Sun S., Biscaye, P. 1971. Geochemistry of three cores from the East Pacific Rise: *Earth Planet. Sci. Lett.*, 12, 425-433.
- Berman R.G. 1991. Thermobarometry using multi-equilibrium calculations: a new technique, with petrological applications; in, *Quantitative methods in petrology: an issue in honor of Hugh J. Greenwood*; Eds. Gordon, T M; Martin, R F. *Canadian Mineralogist* 29, 833-855.
- Berndt M. E., Allen D. E., and Seyfried W. E. Jr., 1996. Reduction of CO<sub>2</sub> during serpentinization of olivine at 300C and 500 bar. *Geology* 24, 351–354.
- Bethke C. M. 1996. *Geochemical Reaction Modeling*. Oxford University Press.
- Bischoff J.L., Rosenbauer R.J. 1984. The critical point and twophase boundary of seawater, 200– 500 jC. *Earth Planet. Sci. Lett.* 68, 172– 180.
- Bischoff J.L., Rosenbauer R.J. 1987. Phase separation in seafloor geothermal systems: an experimental study of the effects on metal transport. *Am. J. Sci.* 287, 953–978.
- Bischoff J.L., Rosenbauer R.J. 1989. Salinity variations in submarine hydrothermal systems by layered double-diffusive convection. *J. Geol.* 97, 613–623.
- Blaauw C., Stroink G., Leiper W. and Zentilli M., 1979. Mössbauer analysis of some Canadian chrysotiles. *Can. Mineral.* 17, 713–717.
- Blackman D.K., Canales J.P., Harding A. 2009. Geophysical signatures of oceanic core complexes. *Geophys. J. Int.* 178, 593–613.
- Bogdanov Y.A., Sagalevitch A.M., Chernyaev E.S., Ashadze A.M., Gurvich E.G., Lukashin V.N., Ivanov G.V., Peresypkin V.N. 1995. A study of the hydrothermal field at 14°45'N on the Mid-Atlantic Ridge using the Mir submersibles. *BRIDGE Newslett.* 9, 9–13.
- Bonatti E., Joensuu O. 1966. Deep-sea iron deposit from the South Pacific, *Science* 154, 643–645.
- Bonatti E. 1968. Ultramafic rocks from the Mid-Atlantic Ridge, *Nature* 219, 363–364

- Bonatti E., Honnorez J., Ferrara G. 1970. Equatorial mid-atlantic ridge: petrologic and Sr isotopic evidence for an alpine-type rock assemblage. *Earth and Planetary Science Letters* 9, 247-256.
- Bonatti E., Fisher D.E. 1971. Oceanic basalts: Chemistry versus distance from oceanic ridges. *Earth and Planetary Science Letters* 11, 307-311.
- Bonatti E. 1976. Serpentinite protrusions from the Mid-Atlantic Ridge, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 32, 107–113.
- Bonatti E., Simmons E.C, Breger D, Hamlyn P.R., Lawrence J. 1983. Ultramafic rock/seawater interaction in the oceanic crust: Mg-silicate (sepiolite) deposit from the Indian Ocean floor. *Earth and Planetary Science Letters* 62, 229-238.
- Boström K., Peterson M.N.A. 1966. Precipitates from hydrothermal exhalations on the East Pacific Rise, *Econ. Geol.*, 61, 1259–1265.
- Bragg W.L. 1913. "The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal", *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 17, 43–57.
- Brearley A., Jones R. 1998. in *Planetary Materials*, chapter 3 : Chondritic meteorites, pages 3.1–3.1, 98. Mineralogical Society of America.
- Briois V.; Cartier C.; Momenteau M.; Maillard P.; Zarembowitch J.; Dartyge E.; Fontaine A.; Tourillon G.; Thuery P.; Verdaguer M. 1989. *J. Chim. Phys.* 86, 1623.
- Butterfield D.A., Massoth G.J., Mc Duff R.E., Lupton J., Lilley M. 1990. Geochemistry of hydrothermal fluids from Axial Seamount Hydrothermal Emissions Study vent field, Juan de Fuca Ridge: subseafloor boiling and subsequent fluid– rock interaction. *J. Geophys. Res.* 95, 12895– 12921.
- Campbell A.C., Palmer M.R., Klinkhammer G.P., Bowers T.S., Edmond J.M., Lawrence J.R., Casey J.F., Thompson G., Humphris S., Rona P., Karson J.A. 1988. Chemistry of hot springs on the Mid-Atlantic Ridge. *Nature* 335, 514 – 519.

- Canales J.P., Tucholke B.E., Collins J.A. 2004. Seismic reflection imaging of an oceanic detachment fault: Atlantis megamullion (Mid-Atlantic Ridge, 30°10'N). *Earth and Planetary Science Letters* 222, 543–560.
- Cannat M., Mamaloukas-Frangoulis V., Auzende J.M., Bideau D., Bonatti E., Honnorez J., Lagabrielle Y., Malavieille J., Mevel C. 1991. A geological cross-section of the Vema fracture zone transverse ridge, Atlantic ocean *Journal of Geodynamics*, 13, 97-117.
- Cannat M., Bideau D., Bougault H. 1992. Serpentinized peridotites and gabbros in the Mid Atlantic Ridge axial valley at 15°37'N and 16°52'N. *Earth Planet. Sci. Lett.* 109, 87-106.
- Cannat M., 1993. Emplacement of mantle rocks in the seafloor at mid-ocean ridges. *J. Geophys. Res.* 98, 4163–4172.
- Cannat M., Mevel C., Maia M., Deplus C., Durand C., Gente P., Agrinier P., Belarouchi A., Dubuisson G., Humler E., Reynold J. 1995. Thin crust, ultramafic exposures, and rugged faulting patterns at the Mid-Atlantic Ridge (22°–24°N). *Geology*, 23, 49-52.
- Cannat M. 1996. How thick is the magmatic crust at slowspreading ocean ridges?. *J. Geophys. Res.* 101, 2847-2857.
- Cannat M., Lagabrielle Y., Bougault H., Casey J., de Coutures N., Dmitriev L., Fouquet Y. 1997. Ultramafic and gabbroic exposures at the Mid-Atlantic Ridge: geological mapping in the 15°N region. *Tectonophysics*, 279, 193-213.
- Cannat M., Rommevaux-Jestin C., Fujimoto H. 2003. Melt supply variations to a magma-poor ultra-slow spreading ridge (Southwest Indian Ridge 61° to 69°E). *Geochem. Geophys. Geosyst.* 4.
- Cannat M., Cann J.R., MacLennan J. 2004. Some hard rock constraints on the heat supply to mid-ocean ridges, in *Mid-Ocean Ridges: Hydrothermal Interactions between the Lithosphere and Oceans*. AGU, *Geophys. Monogr. Ser.*, 148, 111–150.
- Cannat M., Sauter D., Escartín J., Lavier L., Picazo S. 2009. Oceanic corrugated surfaces and the strength of the axial lithosphere at slow spreading ridges. *Earth and Planetary Science Letters*, 288, 174-183.

- Cannat M., Fontaine F., Escartin J. 2010. *in press*. Serpentinization and Associated Hydrogen and Methane Fluxes at slow-Spreading Ridges, in Diversity of Hydrothermal Systems on Slow-spreading Ocean Ridges, A.G.U. Washington.
- Carlson R. L., Miller D.J. 1997. A new assessment of the abundance of serpentinite in the oceanic crust, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 457–460.
- Caruso L. J., Chernosky J. V. 1979. The stability of lizardite. *Canadian Mineralogist* 17, 757-769.
- Castaing R. 1951. Application des sondes electronique à une methode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique., Ph.D thesis, Université de Paris, publication ONERA, 55.
- Chan L.H., Edmond J.M., Thompson G., Gillis K. 1992. Lithium isotopic composition of submarine basalts: implications for the lithium cycle in the oceans. *Earth and Planetary Science Letters*, 108, 151-160.
- Charlou J.L., Bougault H., Fouquet Y., Donval J.P., Douville E., Radford-Knoery J., Aballea M., Needham H.D., Jean-Baptiste P., Rona P.A., Langmuir C., German C.R. 1996a. Methane degassing, hydrothermal activity and serpentinization between the Fifteen Twenty fracture zone area and the Azores Triple Junction area (Mid-Atlantic Ridge). *J. Conf. Abstr.*, 1, 771–772.
- Charlou J.L., Fouquet Y., Donval J.P., Auzende J.M., Jean-Baptiste P., Stievenard M., Michel S. 1996b. Mineral and gas geochemistry of hydrothermal fluids on an ultrafast spreading ridge: East Pacific Rise, 17° to 19°S (Naudur cruise, 1993) phase separation processes controlled by volcanic and tectonic activity. *J. Geophys. Res.* 101, 15899–15919.
- Charlou J.L., Donval J.P., Jean-Baptiste P., Dapoigny A., Rona P.A., 1996c. Gases and helium isotopes in high temperature solutions sampled before and after ODP Leg 158 drilling at TAG hydrothermal field (26°N MAR). *Geophys. Res. Lett.* 23, 3491– 3494.
- Charlou J.L., Donval J.P., Douville E., Jean-Baptiste P., Knoery J., Fouquet Y., Dapoigny A., Stievenard M., 2000. Compared geochemical signature and evolution of Menez Gwen (37°50'N) and Lucky Strike (37°17'N) hydrothermal fluids, south of the Azores Triple Junction on the Mid-Atlantic Ridge. *Chem. Geol.* 171, 49–75.

- Charlou J.L., Donval J.P., Fouquet Y., Jean-Baptiste P., Holm N. 2002. Geochemistry of high H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR). *Chem. Geol.* 191, 345–359.
- Charlou J.L., Donval J.P., Zitter T., Roy N., Jean-Baptiste P., Foucher J.P., Woodside J., MEDINAUT Scientific Party. 2003. Evidence of methane venting and geochemistry of brines on mud volcanoes of the eastern Mediterranean Sea. *Volume 50*, 941-958.
- Chen Y.J. 1992. Oceanic crustal thickness versus spreading rate, *Geophysical Research Letters* 19, 753-756.
- Christensen N. I. 1972. The abundance of serpentinites in the oceanic crust. *J. Geol.* 80, 709–719.
- Coleman R.G. 1971. Plate tectonic emplacement of Upper mantle peridotites along continental edges. *Journal of Geophysical Research*, 76, 1212-1222.
- Collins J.A., Blackman D.K., Harris A., Carlson R.L. 2009. Seismic and drilling constraints on velocity structure and reflectivity near IODP Hole U1309D on the central dome of Atlantis Massif, Mid-Atlantic Ridge 30°N. *Geochemistry Geophysics Geosystems*. 10, 1-13.
- Corliss J.B. 1971. The origin of metal-bearing submarine hydrothermal solutions: *J. Geophys. Res.*, 76, 8128-8138.
- Corliss J. B., Edmond J.M., Gordon, L. I. 1979b. Some implications of heat/mass ratios in Galapagos Rift hydrothermal fluids for models of seawater-rock interaction and the formation of oceanic crust. In *Origin of the Oceanic Crust*, Proc. 2nd Jtnn. tEwing Symp. Washington DC : Am. Geophys. Union.
- De Andrade V., Vidal O., Lewin E., O'Brien P., Agard P. 2006. Quantification of electron microprobe compositional maps of rock thin sections: an optimized method and examples. *J. Metam. Geol.* 24, 655-668
- Delaney J.S., Bajt S., Newville M., Sutton S.R., Dyar M.D. 1996a Measurement of Fe oxidation state and coordination in geological glasses by synchrotron microXANES spectroscopy. *American Geophysical Union 1996 Fall Meeting in San Francisco, CA.* 77, 835–836.

- Delaney J.S, Bajt S., Sutton S.R., Dyar M.D. 1996b. In situ microanalysis of  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratios in amphibole by X-ray absorption near edge structure (XANES) spectroscopy. In M.D. Dyar, C.A. McCammon, and M.W. Schaefer, Eds., *Mineral Spectroscopy: A tribute to Roger Burns*: Geochemical Society Special Publication 5, 289–304.
- deMartin B. J., Reves-Sohn R. A., Canales J. P., Humphris S. E. 2007. Kinematics and geometry of active detachment faulting beneath the TAG hydrothermal field on the Mid-Atlantic Ridge, *Geology*, 35, 711–714.
- Dewey J.F., Bird J.M. 1970. Mountain belts and the new global tectonics, *Journal of Geophysical Research*, 75, 2625–2647
- Dick, H.J.B., Schouten, H., Lin, J. 2001. Crustal accretion during extreme oblique spreading at an ultra-slow mid-ocean ridge, *EOS Trans. AGU* 82.
- Dick, H.J.B., Lin, J., Schouten, H. 2003. An ultraslow-spreading class of ocean ridge, *Nature*, 426, 405–412.
- Dilek Y., Coulton A. J., Hurst S. D. 1997. Serpentinization and hydrothermal veining in peridotites at site 920 in the Mark area. In: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific results* (edited by Karson, J. A., Cannat, M., Miller, D. J. & Elthon, D.) 153, College Station, TX, 35–59.
- Ding K., Seyfried W. E. Jr. 1992 Determination of Fe-Cl complexing in the low pressure supercritical region (NaCl fluid)-Iron solubility constraints on pH of subseafloor hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3681–3692.
- Dohmen R., and Chakrabort, S. 2007. Fe-Mg diffusion in olivine II: Point defect chemistry, change of diffusion mechanisms and a model for calculation of diffusion coefficients in natural olivine: *Physics and Chemistry of Minerals* 34, 597–598.
- Donval J.P., Charlou J.L., Douville E., Radford-Knoery J., Fouquet Y., Ponzevera E., Jean-Baptiste P., Stievenard M., German C., FLORES Cruise Scientific Party. 1997. High  $\text{H}_2$  and  $\text{CH}_4$  content in hydrothermal fluids from Rainbow site newly sampled at 36\_14VN on the AMAR segment Mid-Atlantic Ridge (diving FLORES cruise, July 1997). Comparison with other MAR sites. *Eos Trans.* 7 (832) (abstract).

- Douville E., Charlou J.L., Donval J.P., Radford-Knoery J., Fouquet Y., Bienvenu P., Appriou P., FLORES Cruise Scientific Party. 1997. Trace elements in fluids from the new Rainbow hydrothermal field (36\_14VN, MAR): a comparison with other Mid-Atlantic Ridge fluids. *Eos Trans.* 78, 832 (abstract).
- Douville E., Charlou J.L., Oelkers E.H., Bienvenu P., Jove Colon C.F., Donval J.P., Fouquet Y., Prieur D., Appriou P. 2002. Trace metals in hot acidic fluids from a deep-sea hydrothermal system in an ultra-mafic environment: Rainbow vent field (36j14VN MAR). *Chem. Geol.* 184, 37– 48.
- Dufaud F., Martinez I., Shilobreeva S. 2009. Experimental study of Mg-rich silicates carbonation at 400 and 500 °C and 1 kbar. *Chemical Geology* 265, 79-87.
- Duffy T.S, Meade C., Fei Y., Mao H.K., Hemley R.J. 1995. High-pressure phase transition in brucite,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . *Am. Mineral.* 80, 222-230.
- Dungan M. A. 1979. A microprobe study of antigorite and some serpentine polymorphs. *Canadian Mineralogist* 17, 771-784.
- Dutrizac J.E. 2002. Calcium sulphate solubilities in simulated zinc processing solutions. *Hydrometallurgy* 65, 109–135.
- Dutrizac J.E, Kuiper A. 2006. The solubility of calcium sulphate in simulated nickel sulphate–chloride processing solutions. *Hydrometallurgy* 82, 13-31.
- Ehlmann B.L., Wray J.J. 2010. Geology of possible Martian methane source regions. In press.
- Elderfield H., Schultz A. 1996. Mid-ocean ridges hydrothermal fluxes and the chemical composition of the ocean. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 24, 191–224.
- Encrenaz T. 2008. Search for methane on Mars: Observations, interpretation and future work. *Advances in Space Research* 42, 1-5.
- Epp D., Suyenaga W. 1978. Thermal contraction and alteration of the oceanic crust. *Geology* 6, 726-728.
- Escartín J., Hirth G., Evans B. 1997. Effects of serpentinization on the lithospheric strength and the style of normal faulting at slow-spreading ridges. *Earth and Planetary Science Letters* 151, 181-189



- Escartín J., Cannat M., 1999. Ultramafic exposures and the gravity signature of the lithosphere near the Fifteen-Twenty Fracture Zone (Mid-Atlantic Ridge, 14°– 16.5°N). *Earth Planet. Sci. Lett.*, 171, 411–424.
- Evans B.W. 2010. Lizardite versus antigorite serpentinite: Magnetite, hydrogen, and life (?): *Geology* 38, 879–882.
- Farges F., Brown G.E. Jr., Petit P.E., Muñoz M. 2001. Transition elements in water-bearing silicate glasses/melts. Part I. A high-resolution and anharmonic analysis of Ni-coordination environments in crystals, glasses, and melts. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 65, 1665-1678.
- Farges F., Muñoz M., Siewert T R., Malavergne V., Brown Jr. G.E., Behrens H., Nowak M., Petit P.-E. 2001. Transition elements in water-bearing silicate glasses/melts. Part II. Ni in water-bearing glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 1679-1693
- Faust G. T., Fahey J. J. 1962. The serpentine-group minerals: *Geol. Survey Professional Paper* 384, 1-92.
- Faust, G. T. 1966. The hydrous nickel-magnesium silicates- the garnierite group: *Amer. Mineral.* 51, 279-298.
- Feely, R.A., Trefry J.H., Lebon G.T., German C.R. 1998. The relationship between P/Fe and V/Fe ratios in hydrothermal precipitates and dissolved phosphate in seawater. *Geophysical Research Letters*, 25, 2253-2256.
- FLORES Cruise Report. 1998. IFREMER, France
- Formisano V., Atreya S.K., Encrenaz T., Ignatiev N., Giuranna M., 2004. Detection of methane in the atmosphere of Mars. *Science* 306, 1758–1761.
- Fournier R.O. 1987. Conceptual models of brine evolution in magmatic hydrothermal systems. *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 1350, 1487– 1506.
- Fouquet Y., Charlou J.L., Ondreas H., Radford-Knoery J., Donval E., Douville E., Apprioual R., Cambon P., Pelle´ H., Landure J.Y., Normand A., Poncevera E., German C., Parson L., Barriga F., Costa I., Relvas J., Ribeiro A. 1997. Discovery and first submersible investigations on the Rainbow hydrothermal field on the MAR (36°14'N). *Eos Trans.* 78, F832 (abstr.).

- Foustoukos D.I., Seyfried W.E.Jr. 2004. Hydrocarbons in hydrothermal vent fluids: the role of chromium-bearing catalysts. *Science* 304, 1002–1005.
- Foustoukos D. I., Savov I. P. and Janecky D. R. 2008. Chemical and isotopic constraints on water/rock interactions at the Lost City hydrothermal field, 30°N Mid-Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 5457–5474.
- Frost B. R., 1985. On the stability of sulfides, oxides, and native metals in serpentinite. *J. Petrol.* 26, 31–63.
- Frost R. L., Reddy B. J., Dickfos M. J. 2008. Raman spectroscopy of the nickel silicate mineral pecoraite – an analogue of chrysotile (asbestos). *Journal of Raman Spectroscopy* 39, 909-913.
- Früh-Green G.L., Plas A., Lacuyer C. 1996. Petrologic and stable isotope constraints on hydrothermal alteration and serpentinization of the EPR shallow mantle at Hess Deep (site 895), *Proc. Ocean Drilling Program Sci. Results* 147, 255–291.
- Früh-Green G. L., Kelley D. S., Bernasconi S. M., Karson J. A., Ludwig K. A., Butterfield D. A., Boschi C. and Proskurowski G. 2003. 30,000 years of hydrothermal activity at the Lost City vent field. *Science* 301, 495–498.
- Früh-Green G.L., Connolly J.A.D., Kelley D.S., Plas A., Grobéty B. 2004. Serpentinization of oceanic peridotites: implications for geochemical cycles and biological activity. *Subseafloor Biosphere at Mid-Ocean Ridges*, AGU Geophysical Monograph 144, 119–136.
- Fu Q., Sherwood Lollar B., Horita J., Lacrampe-Couloume G. and Seyfried, Jr., W. E. 2007. Abiotic formation of hydrocarbons under hydrothermal conditions: constraints from chemical and isotope data. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 1982–1998.
- Fuchs Y., Linares. J, Mellini. M. 1998. Mössbauer and infrared spectrometry of lizardite-1T from Monte Fico, Elba. *Phys Chem Minerals*, 26,111-115.
- Gass I.G. 1968. Is the Troodos Massif of Cyprus a fragment of Mesozoic ocean floor? *Nature*, 220, 39-42.
- German C.R., Sparks R.S.J. 1993. Particle recycling in the TAG hydrothermal plume. *Earth and Planetary Science Letters*, 116, 129-134.

- German C.R., Parson L.M. Heat Scientific Team. 1996. Hydrothermal exploration near the Azores Triple Junction: tectonic control of venting at slow-spreading ridges? *Earth and Planetary Science Letters* 138, 93-104.
- German C.R., Richards K.J., Rudnicki M.D., Lam M.M., Charlou J.L., Flame Scientific Party, 1998. Topographic control of a dispersing hydrothermal plume. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 156, 267-273.
- German C.R., Flame Scientific Party, 1998. Topographic control of a dispersing hydrothermal plume. *Earth Planet. Sci. Lett.* 156, 267– 273.
- Godard M., Lagabriele Y., Alard O., Harvey J. 2008. Geochemistry of the highly depleted peridotites drilled at ODP Sites 1272 and 1274 (Fifteen–Twenty Fracture Zone, Mid- Atlantic Ridge): implications for mantle dynamics beneath a slow spreading ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.* 267, 410–425.
- Godard M., Awaji S., Hansen H., Hellebrand E., Brunelli D., Johnson K., Yamasaki T., Maeda J., Abratis M., Christie D., Kato Y., Mariet C., Rosner M. 2009. Geochemistry of a long in-situ section of intrusive slow-spread oceanic lithosphere: Results from IODP Site U1309 (Atlantis Massif, 30°N Mid-Atlantic-Ridge). *Earth and Planetary Science Letters* 279, 110–122.
- Goffé B., Murphy W.M., Lagache M. 1987. Experimental transport of Si, Al and Mg in hydrothermal solutions: an application to vein mineralization during high-pressure, low-temperature metamorphism in the French Alps. *Contrib. Mineral. Petrol.* 97, 438-450.
- Goldfarb M.S., Delaney J.R. 1988. Response of two-phase fluids to fracture configurations within submarine hydrothermal systems. *J. Geophys. Res.* 93, 4585–4594.
- Gonzalez-Mancera G., Ortega-Gutiérrez F., Nava N. and Arriola H. 2003. Mössbauer study of serpentine minerals in the ultramafic body of Tehuitzingo, southern Mexico. *Hyperf. Inter.* 148–149, 61–71.
- Grauby O., Baronnet A., Devouard B., Schoumacker K., Demirdjian L. 1998. The chrysotile-polygonal serpentine-lizardite suite synthesized from a 3MgO-2SiO<sub>2</sub>-excess H<sub>2</sub>O gel. In: *The 7th International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology, and Geochemistry* 10. Terra Nova, Abstract supplement no. 1, Orléans, 24.
- Hannington M.D., Poulsen K., Thompson J., Sillitoe R. 1997. In: Barrie, C.T., Hannington, M.D. (Eds.), *Volcanogenic gold and epithermal-style mineralization in the VMS environment*, volcanic

- associated massive sulfide deposits: processes and examples in modern and ancient settings. *Society of Economic Geologists*, 8, 183–214.
- Hart R.A. 1973. A model for chemical exchange in the basalt-seawater: system of oceanic layer II. *Can. J. Earth Sci.*, 10, 799-816.
- Hass J., Shock E.L., Sassani D.C. 1995. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 59, 4329-4350.
- Haymon R.M., Kastner M. 1981. Hot spring deposits on the East Pacific Rise at 21°N: preliminary description of mineralogy and genesis. *Earth and Planetary Science Letters*, 53, 363-381.
- Helgeson H. C., Delany J. M., Nesbitt H. W. and Bird D. K. 1978. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *Am. J. Sci.* 278A, 1–229.
- Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. 1981. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of the activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kBar. *Amer. J. Sci.* 281, 1249-1516.
- Hess H. 1962. History of the ocean basins. *Petrologic Studies, Buddington Volume*, Geological Society of America, Boulder, 599–620.
- Holm N.G., Charlou J.L. 2001. Initial indications of abiotic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge, *Earth Planet. Sci. Lett.* 191, 1–8.
- Konn C., Holm N.G., Charlou J.L., Donval J.P., Dehairs F., Bouillon S. 2006. Biogenic or abiogenic organics in hydrothermal fluids from ultramafic-hosted vents of the Mid Atlantic Ridge: The first step to the origin of life? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, A330.
- Honnorez J. 2003. Hydrothermal alteration vs. ocean-floor metamorphism. A comparison between two case histories: the TAG hydrothermal mound (Mid-Atlantic Ridge) vs. DSDP/ODP Hole 504B (Equatorial East Pacific). *C.R. Geosciences*, 335, 781-824.
- IRIS Cruise Report. 2001. IFREMER, France

- Janecky D. R. and Seyfried W. E. 1986. Hydrothermal serpentinization of peridotite within the oceanic crust: experimental investigations of mineralogy and major element chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 1357–1378.
- James R.H., Elderfield H., Palmer M.R. 1995. The chemistry of hydrothermal fluids from the Broken Spur site, 29°N Mid- Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta* ,59, 651–659.
- Johnson J. W., Oelkers E. H., Helgeson H. C. 1992. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000° C. *Comp. Geosci.*, 18, 899-947.
- Jullien M., Pozo C., Poinssot C., Tessier D. 1997. Texture influence on mass transfers and alteration processes in clayey engineered barrier under thermal gradient. *European Union of Geosciences proceedings* 1, 43.
- Kakiuchi H., Ohmi H., Yasutake K. 2008. Formation of silicon carbide at low temperatures by chemical transport of silicon induced by atmospheric pressure H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> plasma. *Thin Solid Films* 516, 6580-6584.
- Karson J.A., Thompson G., Humphris S.E., Edmond J.M., Bryan W.B., Brown J.R., Winters A.T., Pockalny R.A., Casey J.F., Campbell A.C., Klinkhammer G., Palmer M.R., Kinzler R.J., Sulanowska M.M. 1987. Along-axis variations in seafloor spreading in the MARK Area, *Nature*, 328, 681-685.
- Kelley D.S., Früh-Green G.L. 1999. Abiogenic methane in deep-seated mid-ocean ridge environments: insights from stable isotope analyses, *J. Geophys. Res.* 10, 439–10.
- Kelley D.S., Karson J.A., Blackman D.K., Früh-Green G.L., Butterfield D.A., Lilley M.D., Olson E.J., Schrenk M.O., Roe K.K., Lebon G.T., Rivizzigno, P.AT3-60 Shipboard Party. 2001. An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30°N. *Nature* 412, 127–128.
- Kelley D. S., Karson J. A., Fruh-Green G. L., Yoerger D. R., Shank T. M., Butterfield D. A., Hayes J. M., Schrenk M. O., Olson E. J., Proskurowski G., Jakuba M., Bradley A., Larson B., Ludwig K., Glickson D., Buckman K., Bradley A. S., Brazelton W. J., Roe K., Elend M. J., Delacour A., Bernasconi S. M., Lilley M. D., Baross J. A., Summons R. E. and Sylva S. P. 2005. A serpentinite-hosted ecosystem: the Lost City hydrothermal field. *Science* 307, 1428–1434.

- Kelemen P., Kikawa E., Miller D.J. Shipboard Scientific Party, 2004. ODP Leg 209 drills into mantle peridotite along the Mid-Atlantic Ridge from 14°N to 16°N. *JOIDES J.* 30, 14–20.
- Kerfoot D.G., Krause E., Love B.J., Singhal A.. 2002. Hydrometallurgical process for the recovery of nickel and cobalt values from a sulphidic flotation concentrate. U.S. Patent 6, 428-604.
- Kishimoto N., Tanabe T., Yoshida H., Watanabe R. 1984. Hydrogen permeation of Hastelloy XR for high-temperature gas-cooled reactors. *Journal of Nuclear Materials* 120, 2-3.
- Kishimoto N., Tanabe T., Suzuki T. and Yoshida H. 1985. Hydrogen diffusion and solution at high temperatures in 316L stainless steel and nickel-base heat-resistant alloys. *Journal of Nuclear Materials* 127, 1-9.
- Klein F., Bach W., Jöns N., McCollom T., Moskowitz B., Berquo T., 2009. Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15°N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73 6868–6893.
- Komor S.C., Elthon D., Casey J.F. 1985. Serpentinization of cumulate ultramafic rocks from the north arm mountain massif of the Bay of Islands ophiolite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 49, 2331–2338.
- Koningsberger D. C., et Prins R. 1988. X-ray Absorption Spectroscopy. *Chemical Analysis* 92, Wiley, New York.
- Konn C., Holm N.G., Charlou J.L., Donval J.P., Dehairs F., Bouillon S. 2006. Biogenic or abiogenic organics in hydrothermal fluids from ultramafic-hosted vents of the Mid Atlantic Ridge: The first step to the origin of life? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, A330.
- Koschinsky A., Seifert R., Knappe K., Schmidt K., Halbach P. 2007. Hydrothermal fluid emanations from the submarine Kick'em Jenny volcano, Lesser Antilles island arc 244, 129-141.
- Krasnov S.G., Cherkashev G.A., Stepanova T.V., Batuyev B.N., Krotov A.G., Malin B.V., Maslov M.N., Markov V.K., Poroshina I.M., Samovarov M.S., Ashadze A.M., Lazareva L.I., Ermolayev I.K. 1995. Detailed geological studies of hydrothermal fields in the north Atlantic. *Geological Society Special Publication* 87, 43–64.
- Krot A., Keil K., Goodrich C., Scott E., Weisberg M. 2005. *Meteorites, Comets and Planets Treatise on Geochemistry*, chapter 5 : Classification of meteorites, 83–128.

- Kuznetsov V., Cherkashev G., Lein A., Shilov V., Malsimov F., Arslanov Kh., Stepanova T., Baranova N., Chernov S., Tarasenko D. 2006.  $^{230}\text{Th}/\text{U}$  dating of massive sulfides from the Logatchev and Rainbow hydrothermal fields (mid-atlantic ridge). *Geochronometria* 25, 52-55.
- Lalou C., Brichet E. 1982: Ages and implications of East Pacific Rise sulphide deposits at 21°N. *Nature*, 300,169-171.
- Lalou C., Reyss J.L., Brichet E., Arnold M., Thompson G., Fouquet Y., Rona P.A. 1993. New age data for MAR hydrothermal sites: TAG and Snakepit chronology revisited. *Journal of Geophysical Research*, 98, 9705-9713.
- Lalou C., Reyss J.L., Brichet E., Krasnov S., Stepanova T., Cherkashev G., Markov V. 1996. Initial chronology of a recently discovered hydrothermal field at 14°45'N, Mid-Atlantic Ridge. *Earth Planetary Science Letters*, 144, 483-490.
- Lang S.Q., Butterfield D.A., Schulte M., Kelley D.S., Lilley M.D. 2010. Elevated concentrations of formate, acetate and dissolved organic carbon found at the Lost City hydrothermal field. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 941-952.
- Large R., 1992. Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits: features, styles, and genetic models. *Econ. Geol.*, 87, 471–510.
- Lasaga A.C. 1984. Chemical kinetics of water-rock interactions. *J. Geophys. Res.* 89, 4009-4025.
- Leggo P.J., Hutchison R. 1968. A Rb-Sr isotopic study of ultrabasic xenoliths and their basaltic host rocks from the Massif Central France. *Earth Planet Sci Lett* 5, 71-75
- Leung I.S., 1990. Silicon carbide cluster entrapped in a diamond from Fuxian, China. *American Mineralogist* 75, 1110–1119.
- Lide D.R., Frederikse H.P.R. 1995. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76th Edition, D. R, p4-101.
- Ligi, M., E. Bonatti, G. Bortoluzzi, G. Carrara, P. Fabretti, D. Gilod, A. A. Peyve, S. Skolotnev, and Turko N. 1999. Bouvet triple junction in the South Atlantic: geology and evolution, *J. geophys. Res.*, 104, 365–386.

- Lin J., Dick, H.J.B., Schouten H., Georgen J.. 2001 Evidence for off-axis volcanic relicts of the Bouvet hotspot and its interaction with the Southwest Indian Ridge, EOS Trans.AGU 82.
- Lister C. R. B. 1974. On the penetration of water into hot rock. *Geophys. J. R. Astron. Soc.* 39, 465-509.
- Lister C. R. B. 1980. Heat flow and hydrothermal circulation. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 8, 95-117.
- Lonsdale P. 1977. Structural geomorphology of a fast spreading ridge crest: The East Pacific Rise near 3° 25'S; *Marine Geophysical Research*, 3, 251-293.
- Lupton J.E. 1995. Hydrothermal plumes: near and far field. *American Geophysical Union Reference Shelf*, 91, 317–346.
- Maia M., Gente P. 1998. Three-dimensional gravity and bathymetry analysis of the Mid-Atlantic Ridge between 20°N and 24°N: Flow geometry and temporal evolution of the segmentation. *J. Geophys. Res.* 103, 951–974.
- Mamaloukas-Frangoulis V., Auzende J.M., Bideau D., Bonatti E., Cannat M., Honnorez J., Lagabriele Y., Malavieille J., Mével C., Needham H.D. 1991. In-situ study of the eastern ridge-transform intersection of the Vema Fracture Zone. *Tectonophysics*, 190, 55-71.
- Marques A.F.A., Barriga F., Chavagnac V., Fouquet Y. 2006. Mineralogy, geochemistry, and Nd isotope composition of the Rainbow hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge. *Miner Deposita* 41, 52–67
- Marques A.F.A., Barriga F., Scott S.D. 2007. Sulfide mineralization in an ultramafic-rock hosted seafloor hydrothermal system: From serpentinization to the formation of Cu–Zn–(Co)-rich massive sulfides. *Marine Geology* 245, 20-39.
- Martin B., Fyfe W.S. 1970. Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization. *Chem. Geol.* 6, 185–202.
- Martin W., Russell M.J. 2007. On the origin of biochemistry at an alkaline hydrothermal vent. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series B: Biological Sciences* 362, 1887–1925.



- McCollom T. M., Seewald J. S. 2001. A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO<sub>2</sub> to hydrocarbons during serpentinization of olivine. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 3769–3778.
- McCollom T. M., Seewald J. S. 2003. Experimental constraints on the hydrothermal reactivity of organic acids and acid anions: I. Formic acid and formate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 3625–3644.
- McCollom T. M., Seewald J. S. 2006 Carbon isotope composition of organic compounds produced by abiotic synthesis under hydrothermal conditions. *Earth and Planetary Science Letter*. 243, 74-84.
- McCollom T. M., Seewald J. S., 2007. Abiotic synthesis of organic compounds in deep sea hydrothermal environments. *Chem. Rev.* 107, 382–401.
- McCollom T. M., Bach W., 2009. Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 856–875.
- McGlashan N.R. 2010. The thermodynamics of chemical looping combustion applied to the hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy*. Volume 35, 6465-6474.
- Mellini, M., 1982. The crystal structure of lizardite 1T: hydrogen bonds and polytypism. *American Mineralogist* 67, 587-598.
- Mével C., 2003. Serpentinization of abyssal peridotite at mid-ocean ridges, *C. R. Geosci.*, 335, 825– 852.
- Mercier J-C, Nicolas A., 1975. Textures and fabrics of upper mantle peridotites as illustrated by xenoliths from basalts. *J. Petrol.* 16, 454-487.
- Metz S., Trefry J. H., Nelsen T. 1988. History and geochemistry of a metalliferous sediment core from the Mid-Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 47-62.
- Miller D.J., Christensen N.I. 1997. Seismic velocities of lower crustal and upper mantle rocks from the slow-spreading mid-Atlantic ridge, south of the Kane Transform zone (MARK). *Proc. Ocean Drill. Program Sci. Results* 153, 437–454.
- Mills R.A., Thomson J., Elderfield H., Hinton R.W., Hyslop E. 1994. Uranium enrichment in metalliferous sediments from the Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 124, 35-47.

- Mills R.A., Elderfield H. 1995. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26°N Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 3511-3524.
- Minshull T. A., Muller M.R., White R.S. 2006. Crustal structure of the Southwest Indian Ridge at 66°E: Seismic constraints, *Geophys. J. Int.* 166, 135–147.
- Mitchell N.C., Livermore R.A., Fabretti P, Carrara,C. 2000. The Bouvet triple junction, 20 to 10 Ma, and extensive transtensional deformation adjacent to the Bouvet and Conrad transforms, *J. geophys. Res.*, 105, 8279–8296.
- Miyashiro A., Shido F., Ewing M. 1970. Petrologic models for the Mid-Atlantic Ridge. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, Volume 17, Issue 1, February 1970, Pages 109-123
- Moissan, H., 1904. Nouvelles recherches sur la météorité de Cañon Diablo. *Comptes Rendus* 139, 773–786.
- Moody, J. B., 1976a. Serpentinization: a review. *Lithos*, 9, 25-38.
- Moody, J. B., 1976b. An experimental study on the serpentinization of iron-bearing olivines. *Can. Mineral.*, 14, 462-478.
- Muehlenbachs K., Clayton R.N. 1972a. Oxygen isotope studies of fresh and weathered submarine basalts. *Can. J. Earth Sci.*, 9, 172–184;
- Muehlenbachs K., Clayton R.N. 1972b. Oxygen isotope geochemistry of submarine greenstones. *Can. J. Earth Sci.*, 9, 471–478.
- Muller M. R., Minshull T.A., White R.S. 1999. Segmentation and melt supply at the Southwest Indian Ridge, *Geology* 27, 867–870.
- Muñoz M., Farges F., Argoul P. 2005. Continuous cauchy wavelet transform of XAFS spectra. *Physica Scripta*, T115, 221-222.
- Muñoz M., De Andrade V., Vidal O., Lewin E., Pascarelli S., Susini J. 2006. Redox and speciation micro-mapping using dispersive X-ray absorption spectroscopy: Application to iron in chlorite mineral of a metamorphic rock thin section. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 7, Q11020.

- Muñoz M., Pascarelli S., Aquilanti G., Narygina O., Kurnosov A., Dubrovinsky L. 2008. Hyperspectral micro-XANES mapping in the diamond-anvil cell: Analytical procedure applied to the decomposition of (Mg,Fe)-ringwoodite at the upper/lower mantle boundary. *High Pressure Research* 28, 665-673.
- Muñoz M., Vidal O., Marcaillou C., Pascarelli S., Mathon O. *in prep.* Iron K-edge XANES and pre-peak measurements on layered silicates: Effects of the linear polarization of the synchrotron X-ray beam, PCM.
- Mustard J.F., Poulet F., Gendrin A., Bilbring J.-P., Langevin Y., Gondet B., Mangold N., Bellucci, G., Altieri F. 2005. Olivine and pyroxene diversity in the crust of Mars. *Science* 307, 1594-1597.
- Nehlig, P. 1993. Interactions between magma chambers and hydrothermal systems: oceanic and ophiolitic constraints. *J. Geophys. Res.* 98, 19621– 19634.
- Nuzzo M., Hornibrook E.R.C., Gill F., Hensen C., Pancost R.D., Haeckel M., Reitz A., Scholz F., Magalhães V.H., Brückmann W., Pinheiro L.M. 2009. Origin of light volatile hydrocarbon gases in mud volcano fluids, Gulf of Cadiz — Evidence for multiple sources and transport mechanisms in active sedimentary wedges. *Chemical Geology* 266, 350-363.
- Normand C., Williams-Jones A. E., Martin R. F., Vali H. 2002. Hydrothermal alteration of olivine in a flowthrough autoclave: nucleation and growth of serpentine phases. *American Mineralogist* 87, 1699-1709.
- Obata M., Thompson A.B. 1981. Amphibole and chlorite in mafic and ultramafic rocks in the lower crust and upper mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 77, 74-81.
- O’Hanley, D.S., Offler R. 1992. Characterisation of multiple serpentinization, Woodsreef, New South Wales. *Canadian Mineralogist* 30, 1113-1126.
- O’Hanley D.S., Dyar M.D. 1993. The composition of lizardite 1T and the formation of magnetite in serpentinites. *Am. Mineral.* 78, 391–404.
- O’Hanley D.S., Wicks F.J. 1995. Conditions of formation of lizardite, chrysotile and antigorite. *Can. Mineral.* 33, 3-773.
- O’Hanley D.S. 1996. *Serpentinites : Records of tectonic and petrological history.* Oxford University Press.

- Ohmoto H., 1996. Formation of volcanogenic massive sulfide deposits: the Kuroko perspective. *Ore Geol. Rev.*, 10, 135-177.
- Ondreas H., Cannat M., Cherkashev G., Fouquet Y., Normand A. and Serpentine Scientific Party, A. 2007. High Resolution Mapping of the Ashadze and Logachev Hydrothermal Fields, Mid Atlantic Ridge 13-15°N. *Eos, Transactions, American Geophysical Union* 88, T53B-1310.
- Oze C.J., Fendorf S., Bird D.K., Coleman R.G. 2004a. Chromium geochemistry in serpentinized ultramafic rocks and serpentine soils from the Franciscan complex of California, *Am. J. Sci.* 304, 67–101.
- Oze C.J., Fendorf S., Bird D.K., Coleman R.G. 2004b. Chromium geochemistry of serpentine soils, *Int. Geol. Rev.* 46, 97–126.
- Oufi O., Cannat M., Horen H. 2002. Magnetic properties of variably serpentinized abyssal peridotites, *J. Geophys. Res.*, 107(B5), 2095.
- Palandri J. L., Reed M. H. 2004. Geochemical models of metasomatism in ultramafic systems: serpentinization, rodingitization, and sea floor carbonate chimney precipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 1115–1133.
- Palandri J.L., Kharaka Y.K. 2004. A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling, U.S. Geological Survey Open File Report 2004-1068.
- Palmer D.A., Bénézeth P., Wesolowski D.J. 2003. Solubility of Nickel Oxide and Hydroxide in Water. 14th International Conference on the Properties of Water and Steam in Kyoto.
- Paulick H., Bach W., Godard M., De Hoog J.C.M., Suhr G., Harvey J. 2006. Geochemistry of abyssal peridotites (Mid-Atlantic Ridge, 15°20'N, ODP Leg 209): Implications for fluid/rock interaction in slow spreading environments. *Chemical Geology* 234, 179-210.
- PENROSE conference. 1972. Ophiolites. *Geotimes*, 24–25.
- Petersen S., Kuhn K., Kuhn T., Augustin N., Hékinian R., Franz L., Borowski C. 2009. The geological setting of the ultramafic-hosted Logatchev hydrothermal field (14°45'N, Mid-Atlantic Ridge) and its influence on massive sulfide formation. *Lithos* 112, 40-56.

- Piper D. Z. 1973. Origin of metalliferous sediments from the East Pacific Rise: *Earth Planet. Sci. Lett.*, 19, 75-82.
- Poinssot C., Toulhoat P., Goffé B. 1998. Chemical interaction between a simulated nuclear glass and different backfill materials under thermal gradient. *Applied Geochemistry* 13, 715-734.
- Prichard H.M. 1979. A petrographic study of the process of serpentinization in ophiolites and the oceanic crust. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 63, 231-241.
- Proskurowski G., Lilley M.D., Kelley D.S., Olson E.J. 2006. Low temperature volatile production at the Lost City Hydrothermal Field, evidence from a hydrogen stable isotope geothermometer. *Chem. Geol.* 229, 331–343.
- Proskurowski G., Lilley M.D., Seewald J.S., Früh-Green G.L., Olson E.J., Lupton J.E., Sylva S.P., Kelley D.S. 2008. Abiogenic Hydrocarbon Production at Lost City Hydrothermal Field. *Science* 319, 604.
- Rona P. 1988. Hydrothermal Mineralization At Oceanic Ridges, *Canadian Mineralogist* 26, 431-465.
- Rona P.A., Scott S.D. (Eds.) 1993. A Special Issue on Sea-floor Hydrothermal Mineralization: New Perspectives *Economic Geology*, 88, 1935–1975.
- Rosasco G.L., Blaha J.J. 1980. Raman microprobe spectra and vibrational assignments of Talc. *Appl Spectrosc* 34, 140.
- Rozenson I., Bauminger E. R. and Heller-Kallai L., 1979. Mössbauer spectra of iron in 1:1 phyllosilicates. *Am. Mineral.* 64, 893–901.
- Rudge J.F., Kelemen P.B., Spiegelman M. 2010. A simple model of reaction-induced cracking applied to serpentinization and carbonation of peridotite. *Earth and Planetary Science Letters* 291, 215–227.
- Russell M.J., Hall A.J., Turner D. 1989. In vitro growth of iron sulphide chimneys: possible culture chambers for origin-of-life experiments. *Terra Nova* 1, 238–241.
- Russell M.J., Hall A.J., Martin W. 2010. Serpentinization as a source of energy at the origin of life. *Geobiology*, DOI: 10.1111/j.1472-4669.2010.00249.

Saldanha Cruise Report. 1999. Universidade de Lisboa, Portugal

Schmidt K., Koschinsky A., Garbe-Schönberg D., de Carvalho L.M., Seifert S. 2007. Geochemistry of hydrothermal fluids from the ultramafic-hosted Logatchev hydrothermal field, 15°N on the Mid-Atlantic Ridge: Temporal and spatial investigation. *Chemical Geology* 242, 1-21.

Scott S.D. 1985. Seafloor polymetallic sulfide deposits: modern and ancient. *Mar. Min.*, 5, 191–212.

SEAHMA Cruise Report. 2003. Université de Lisbonne, Portugal

Seyfried W. E. Jr., Dibble W. E. 1980. Seawater peridotite interaction, an experimental study at 300°C, 500 bars: Implications for the origin of oceanic serpentinites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 309–321.

Seyfried W. E. J., Foustoukos D. I., Fu Q., 2007. Redox evolution and mass transfer during serpentinization; an experimental and theoretical study at 200°C, 500 bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 3872–3886.

Severinghaus, J.P., and Macdonald, K.C. 1988. High Inside Corners at Ridge-Transform Intersections, *Marine Geophysical Researches* 9, 353-367.

Sherwood Lollar B., Westgate T.D., Ward J.A., Lacrampe-Couloume G. 2002. Abiogenic formation of alkanes in the Earth's crust as a minor source for hydrocarbon reservoirs, *Nature* 416, 522–524.

Shmulovich K.I., Landwehr D., Simon S., Heinrich W. 1999. Stable isotope fractionation between liquid and vapour in water–salt systems up to 600°C. *Chemical geology* 157, 343-354.

Sipr O., Simunek A., Bocharov S., Kirchner T., Dräger G. 2001. Polarized Cu K edge XANES spectra of CuO - theory and experiment. *J. Synchrotron Rad.* 8, 235-237.

Sleep N. H., Meibom A., Fridriksson Th., Coleman R. G. and Bird D. K., 2004. H<sub>2</sub>-rich fluids from serpentinization: geochemical and biotic implications. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 101, 12818–12823.

Smith, D.K., Cann, J.R., Escartin, J., 2006. Widespread active detachment faulting and core complex formation near 13 degrees N on the Mid-Atlantic Ridge. *Nature* 442, 440–443.

- Smith D.K., Escartin J., Schouten H., Cann J.R. 2008. Fault rotation and core complex formation: Significant processes in seafloor formation at slow-spreading midocean ridges (Mid-Atlantic Ridge, 13 degrees–15 degrees N). *Geochem. Geophys. Geosyst.* 9.
- Sourirajan S., Kennedy G.C. 1962. The system H<sub>2</sub>O–NaCl at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, 260, 115-141.
- Spiridonov E.M., Gritsenko Y.D., Ponomarenko A.I., 2009. Metamorphic-hydrothermal parkerite and associated minerals in the Noril'sk ore field. *Geology of Ore Deposits*, 50, 755-762.
- Srivastava U.C., Nigam H.L. 1973. X-ray absorption edge spectrometry (XAES) as applied to coordination chemistry. *Coordination Chemistry Reviews* 9, 275–310.
- Stamoudi C. 2002. Processus de serpentinisation des péridotites de Hess-Deep et de la zone de MARK. Approche chimique et minéralogique. Unpublished Doctorat d'Université thesis, Paris VI, France.
- Teagle D.H.A., Alt J.C., Chiba H., Humphris S.E., Halliday A.N. 1998. Strontium and oxygen isotopic constraints on fluid mixing, alteration and mineralization in the TAG hydrothermal deposit. *Chemical Geology*, 149, 1-24.
- Tivey M.K., Humphris S.E., Thompson G., Hannington M.D., Rona P.A. 1995. Deducing patterns of fluid flow and mixing within the active TAG mound using mineralogical and geochemical data. *Journal of Geophysical Research* 100, 12, 527–555.
- Thomas R. Determination of water contents of granite melt inclusions by confocal laser Raman microprobe spectroscopy. *American Mineralogist*, 2000, 85, 868-872.
- Thompson R.N. 1987. Phase-equilibria constraints on the genesis and magmatic evolution of oceanic basalts. *Earth-Science Reviews*, 24, 161-210.
- Toft P. B., Arkani-Hamed J., Haggerty S.E. 1990. The effects of serpentinization on density and magnetic susceptibility: A petrophysical model, *Phys. Earth Planet. Inter.* 65, 137– 157.
- Treiman A.H., Amundsen H.E.F., Blake D.F., Bunch T. 2002. Hydrothermal origin for carbonate globules in Martian meteorite ALH84001: a terrestrial analogue from Spitsbergen (Norway). *Earth and Planetary Science Letters* 204, 323-332.

- Tucholke B.E., Lin J. 1994. A geological model for the structure of ridge segments in slow-spreading ocean crust, *Journal of Geophysical Research*, 99, 937-958.
- Ulmer P., Trommsdorff V. 1995. Serpentine stability to mantle depth and subduction related magmatism: *Science*, 858–861.
- Ulrich M., Picard C., Guillot S., Chauvel C., Cluzel D., Meffre S. 2010. Multiple melting stages and refertilization as indicators for ridge to subduction formation: The New Caledonia ophiolite. *Lithos*, Volume 115, Issues 1-4, 223-236.
- Vidal O. 1997. Experimental study of the thermal stability of pyrophyllite, paragonite, and sodic clays in a thermal gradient. *Eur. J. Mineral.* 9, 123-140
- Viti C., Mellini M. 1998. Mesh textures and bastites in the Elba retrograde serpentinites. *European Journal of Mineralogy* 10, 1341-1359.
- Von Damm K.L., Edmond J.M., Grant B., Measures C.I., Walden B., Weiss R.F. 1985. Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21 °N, East Pacific Rise. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 2197-2220.
- Von Damm K.L., Bray A.M., Buttermore L.G., Oosting S.E., 1998. The geochemical controls on vent fluids from the Lucky Strike vent field, Mid-Atlantic Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.* 160, 521– 536.
- Waychunas G.A., Apter M.J., Brown G.E. Jr. 1983. X-ray K-edge absorption spectra of Fe minerals and model compounds: near edge structure. *Physics and Chemistry of Minerals* 10, 1–9.
- Wenner D. B., Taylor H. P., 1971. Temperature of serpentinization of ultramafic rocks based on O18/O16 fractionation between coexisting serpentine and magnetite. *Contrib. Mineral. Petrol.* 32,165-185.
- Wetzel L, Shock E.L. 2000. Distinguishing ultramafic from basalt hosted submarine hydrothermal systems by comparing calculated vent fluid compositions. *J Geophys Res* 105, 8319–8340.
- White E.H., McKinsty H.A. 1966. Chemical effect on X-ray absorption-edge fine structure. *Advances in X-ray Analysis* 9, 376–392



- Whittaker E. J., Wicks E. F. 1970. Chemical differences among the serpentine polymorphs: a discussion. *Am. Mineral.* 55, 1025–1047.
- Wicks F. J., Whittaker E. J. W. 1977. Serpentine texture and serpentinisation. *Canadian Mineralogist* 15, 459-488.
- Wicks, F. J. and Plant, A. G., 1979. Electron microprobe and X-ray microbeam studies of serpentine minerals. *Canadian Mineralogist* 17, 785-830.
- Wilke M., Farges F., Petit P.-E., Brown G.E. Jr., Martin F. 2001. Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist* 86, 714-730.
- Wicks F. J., O'Hanley D.S. 1988. Serpentine minerals: Structures and petrology, in *Hydrous Phyllosilicates*, *Rev. Mineral* 19, 91–167.
- Wilke M., Partzsch G.M., Bernhardt R., Lattard D. 2004. Determination of the iron oxidation state in basaltic glasses using XANES at the K-edge. *Chemical Geology* 213, 71-87.
- Wolery T. J. 1992. EQ3NR, A Computer Program for Geochemical Aqueous Speciation-Solubility Calculations: Theoretical Manual, User's Guide, and Related Documentation (Version 7.0): UCRL-MA-110662 PT-III, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California.
- Wolery T. J., Daveler S. A. 1992. EQ6, A Computer Program for Reaction Path Modeling of Aqueous Geochemical Systems: Theoretical Manual, Users Guide, and Related Documentation (version 7.0). PT IV, 1–337.
- Wong J., Lytle F. W., Messmer R. P., Maylotte D. H. 1984. K-edge absorption spectra of selected vanadium compounds. *Phys. Rev.* B30, 5596–5610
- Xingzhong G., Lingjie Z., Liqing Y., Hui Y., Lin Z. 2010. Preparation of silicon carbide using bamboo charcoal as carbon source. *Materials Letters* 64, 331–333.
- Xu Y.G., Menzies M.A., Bodinier J.-L., Bedini R.M., Vroon P., Mercier J.-C.C., 1998. Melt percolation and reaction atop a plume: evidence from the poikiloblastic peridotite xenoliths from Borée (Massif Central, France). *Contrib. Mineral. Petrol.* 132, 65-84.

- Yamamoto T. 2008. Assignment of pre-edge peaks in K-edge x-ray absorption spectra of 3d transition metal compounds electric dipole or quadrupole? *X-ray Spectrometry* 37, 572-584.
- Zega T.J., Garvie L.A.J., Dódoný I., Friedrich H., Stroud R.M., Buseck P.R. 2006. Polyhedral serpentine grains in CM chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* 41, 681-688.
- Zolensky M., McSween H. 1988. Meteorites and the early solar system, chapter 3.4 : Aqueous alteration, 114–143. The University of Arizona Press.

## **Annexes**

## Annexe A : Chromatographie gazeuse

Expérience n°1 : Altération de lherzolite à 300°C/300 bar.

Le calcul des gaz se fait suivant la relation suivante :

$$C_g = \frac{n_g \cdot p_g}{\sum_{x=1}^n n_x \cdot p_x} \quad (\text{Eq. 37})$$

où  $C_g$  est la concentration du gaz  $g$  (mol%),  $n_x$  est le nombre « coups » correspondant au pic du gaz  $x$ ,  $p_x$  est un facteur de réponse du gaz  $x$ . Le nombre total de gaz détectés est égal à  $n$ . Le facteur de réponse, défini à partir de nombreuses mesures de standard sur le chromatographe, est donné dans le tableau ci-dessous.

$CH_4$	$C_2H_6$	$C_3H_8$	$iC_4H_{10}$	$nC_4H_{10}$	$CO_2$	$N_2$	$He$	$H_2$	$Ar$
1,000	0,903	0,622	0,441	0,432	0,851	0,842	2,772	1,621	0,842

### 7 jours

<b>GC06-08-202</b>	$Gas_x$	$Time (min)$	$Area (\%)$	$Area (\mu v.s)$
<i>Front TCD</i>	$H_2$	0,25	100	12384
<i>Middle TCD</i>	$O_2 + Ar$	1,45	87,88	11901433
	$N_2$	1,83	0,59	79992
	$H_2O$	15,8	9,23	1250455
<b>GC06-08-205</b>	$Gas_x$	$Time (min)$	$Area (\%)$	$Area (\mu v.s)$
<i>Front TCD</i>	$H_2$	0,24	54,03	20461
<i>Middle TCD</i>	$O_2 + Ar$	1,44	98,21	19009872
	$CO_2$	7,66	0,075	14584

	H <sub>2</sub> O	15,9	1,47	283987
<hr/>				
<b>GC06-08-207</b>	<i>Gaz.</i>	<i>Time (min)</i>	<i>Area (%)</i>	<i>Area (μv.s)</i>
<i>Front TCD</i>	H <sub>2</sub>	0,25	100	20907
<hr/>				
<i>Middle TCD</i>	O <sub>2</sub> + Ar	1,44	96,85	18252766
	H <sub>2</sub> O	15,86	2,9	547077
<hr/>				
<b>GC06-08-209</b>	<i>Gaz.</i>	<i>Time (min)</i>	<i>Area (%)</i>	<i>Area (μv.s)</i>
<i>Front TCD</i>	H <sub>2</sub>	0,25	100	3393
<hr/>				
<i>Middle TCD</i>	O <sub>2</sub> + Ar	1,53	84,62	5046033
	N <sub>2</sub>	1,87	0,657	39166
	H <sub>2</sub> O	15,84	12,69	756856
<hr/>				

18 jours

<b>GC06-08-191</b>	<i>Gas</i>	<i>Time (min)</i>	<i>Area (%)</i>	<i>Area (μv.s)</i>
<i>Front TCD</i>	H <sub>2</sub>	0,25	100	52980
<i>Middle TCD</i>	O <sub>2</sub> + Ar	1,38	95,26	18212868
	CO <sub>2</sub>	7,55	0,076	14461
	H <sub>2</sub> O	15,82	3,84	734294
<b>GC06-08-192</b>	<i>Gas</i>	<i>Time (min)</i>	<i>Area (%)</i>	<i>Area (μv.s)</i>
<i>Front TCD</i>	H <sub>2</sub>	0,24	59,6	49219
	Unknown	0,29	40,39	33358
<i>Middle TCD</i>	O <sub>2</sub> + Ar	1,34	98,18	23278661
	CO <sub>2</sub>	7,65	0,08	18830
	H <sub>2</sub> O	15,88	1,52	361314
<b>GC06-08-194</b>	<i>Gas</i>	<i>Time (min)</i>	<i>Area (%)</i>	<i>Area (μv.s)</i>
<i>Front TCD</i>	H <sub>2</sub>	0,25	100	42377
<i>Middle TCD</i>	O <sub>2</sub> + Ar	1,4	96,64	16505957
	CO <sub>2</sub>	7,66	0,06	10215
	H <sub>2</sub> O	15,87	3,01	514873
<b>GC06-08-196</b>	<i>Gas</i>	<i>Time (min)</i>	<i>Area (%)</i>	<i>Area (μv.s)</i>
<i>Front TCD</i>	H <sub>2</sub>	0,25	100	47856
<i>Middle TCD</i>	O <sub>2</sub> + Ar	1,39	96,84	16968601
	CO <sub>2</sub>	7,65	0,065	11462
	H <sub>2</sub> O	15,86	2,812	492728

34 jours

<b>GC06-08-186</b>	<i>Gaz</i>	<i>Time (min)</i>	<i>Area (%)</i>	<i>Area (μv.s)</i>
<i>Front TCD</i>	H <sub>2</sub>	0,25	100	131441
<i>Middle TCD</i>	O <sub>2</sub> + Ar	1,42	97	14247052
	N <sub>2</sub>	1,8	0,98	144806
	H <sub>2</sub> O	15,89	1,59	234652

<b>GC06-08-182</b>	<i>Gaz</i>	<i>Time (min)</i>	<i>Area (%)</i>	<i>Area (μv.s)</i>
<i>Front TCD</i>	H <sub>2</sub>	0,25	100	187153
<i>Middle TCD</i>	O <sub>2</sub> + Ar	1,38	91,01	17255570
	N <sub>2</sub>	1,75	1,05	199195
	H <sub>2</sub> O	15,8	6,06	1149993

<b>GC06-08-176</b>	<i>Gaz</i>	<i>Time (min)</i>	<i>Area (%)</i>	<i>Area (μv.s)</i>
<i>Front TCD</i>	H <sub>2</sub>	0,25	100	108051
<i>Middle TCD</i>	O <sub>2</sub> + Ar	1,42	96,39	13712251
	N <sub>2</sub>	1,8	0,98	139877
	H <sub>2</sub> O	15,88	2,26	322418

<b>GC06-08-176</b>	<i>Gaz</i>	<i>Time (min)</i>	<i>Area (%)</i>	<i>Area (μv.s)</i>
<i>Front TCD</i>	H <sub>2</sub>	0,25	100	66092
<i>Middle TCD</i>	O <sub>2</sub> + Ar	1,46	96,747	10613095
	N <sub>2</sub>	1,83	0,731	80215
	H <sub>2</sub> O	15,9	2,048	224632

70 jours

<b>GC06-08-279</b>	<i>Gaz</i>	<i>Time (min)</i>	<i>Area (%)</i>	<i>Area (μv.s)</i>
<i>Front TCD</i>	He	0,21	0,78	1172
	H <sub>2</sub>	0,26	99,22	149030
<i>Middle TCD</i>	O <sub>2</sub> + Ar	1,48	95,99	9606830
	H <sub>2</sub> O	15,89	3,45	345179

<b>GC06-08-281</b>	<i>Gaz</i>	<i>Time (min)</i>	<i>Area (%)</i>	<i>Area (μv.s)</i>
<i>Front TCD</i>	He	0,21	0,81	1098
	H <sub>2</sub>	0,26	99,19	134922
<i>Middle TCD</i>	O <sub>2</sub> + Ar	1,49	95,22	8879993
	H <sub>2</sub> O	15,89	4,2	391782

<b>GC06-08-283</b>	<i>Gaz</i>	<i>Time (min)</i>	<i>Area (%)</i>	<i>Area (μv.s)</i>
<i>Front TCD</i>	H <sub>2</sub>	0,26	100	266785
<i>Middle TCD</i>	O <sub>2</sub> + Ar	1,42	95,91	14175362
	N <sub>2</sub>	2,16	0,09	13058
	H <sub>2</sub> O	15,85	3,37	497326

<b>GC06-08-283</b>	<i>Gaz</i>	<i>Time (min)</i>	<i>Area (%)</i>	<i>Area (μv.s)</i>
<i>Front TCD</i>	H <sub>2</sub>	0,26	100	266785
<i>Middle TCD</i>	O <sub>2</sub> + Ar	1,42	95,91	14175362
	N <sub>2</sub>	2,16	0,09	13058
	H <sub>2</sub> O	15,85	3,37	497326



Expérience n°2 : Altération de lherzolite à 300°C/300 bar, sous atmosphère CO<sub>2</sub>.

61 jours

<b>GC06-08-332</b>	<i>Gas</i>	<i>Time (min)</i>	<i>Area (%)</i>	<i>Area (μv.s)</i>
<i>Front TCD</i>	H <sub>2</sub>	0,24	45,84	229927
	Unknown	0,36	57,16	271625
<i>Middle TCD</i>	O <sub>2</sub> + Ar	1,53	38,64	5916506
	N <sub>2</sub>	1,86	4,06	622584
	CH <sub>4</sub>	3,36	0	5
	CO <sub>2</sub>	6,54	54,97	8416595
	H <sub>2</sub> O	15,9	1,96	300155

<b>GC06-08-334</b>	<i>Gas</i>	<i>Time (min)</i>	<i>Area (%)</i>	<i>Area (μv.s)</i>
<i>Front TCD</i>	H <sub>2</sub>	0,24	100	22723
<i>Middle TCD</i>	O <sub>2</sub> + Ar	1,48	5,98	1936217
	N <sub>2</sub>	1,88	0,51	197991
	CH <sub>4</sub>	3,37	0	12
	CO <sub>2</sub>	6,96	89,48	28942241
	H <sub>2</sub> O	15,82	3,17	1026384

Altération d'un basalte à 300°C/300 bar, sous atmosphère « air ».

**34 jours**

<b><i>GC06-08-184</i></b>	<i>Gaz</i>	<i>Time (min)</i>	<i>Area (%)</i>	<i>Area (μv.s)</i>
<i>Front TCD</i>	H <sub>2</sub>	0,24	100	8487
<i>Middle TCD</i>	O <sub>2</sub> + Ar	1,53	97,33	18516138
	CO <sub>2</sub>	6,54	0,29	54540
	H <sub>2</sub> O	15,9	2,386	19024542

## Annexe B: Paramètres thermodynamiques utilisés (base helgeson)

<i>Mineral</i>	<i>Formule structurale</i>	$G_f^{\circ}$ (cal.mol <sup>-1</sup> )	$S_{nf}^{\circ}$ (cal.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$V_{nf}^{\circ}$ (cm <sup>3</sup> .mole <sup>-1</sup> )	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$dP/dT$ (bar.K <sup>-1</sup> )
Brucite	Mg(OH)2	-2.0e+05	-2.2e+05	15.090	24.630	24.147	4.0124	-6.1100
Chrysotile	Mg3Si2O5(OH)4	-9.6e+05	-1.0e+06	53.097	108.57	75.878	31.610	-17.558
Chrysotile	Mg(297)Fe(3)Si(200)O(900)H(400)/(100)	-9.6e+05	-1.0e+06	53.294	108.63	75.937	31.620	-17.536
Chrysotile	Mg(294)Fe(6)Si(200)O(900)H(400)/(100)	-9.6e+05	-1.0e+06	53.491	108.69	75.995	31.630	-17.514
Chrysotile	Mg(291)Fe(9)Si(200)O(900)H(400)/(100)	-9.5e+05	-1.0e+06	53.688	108.76	76.053	31.640	-17.492
Chrysotile	Mg(288)Fe(12)Si(200)O(900)H(400)/(100)	-9.5e+05	-1.0e+06	53.885	108.82	76.111	31.650	-17.471
Chrysotile	Mg(285)Fe(15)Si(200)O(900)H(400)/(100)	-9.5e+05	-1.0e+06	54.082	108.89	76.170	31.660	-17.449
Chrysotile	Mg(282)Fe(18)Si(200)O(900)H(400)/(100)	-9.5e+05	-1.0e+06	54.279	108.96	76.228	31.670	-17.427
Chrysotile	Mg(279)Fe(21)Si(200)O(900)H(400)/(100)	-9.4e+05	-1.0e+06	54.476	109.02	76.286	31.680	-17.405
Chrysotile	Mg(276)Fe(24)Si(200)O(900)H(400)/(100)	-9.4e+05	-1.0e+06	54.673	109.08	76.345	31.690	-17.383
Chrysotile	Mg(273)Fe(27)Si(200)O(900)H(400)/(100)	-9.4e+05	-1.0e+06	54.870	109.15	76.403	31.700	-17.361
Chrysotile	Mg(27)Fe(3)Si(20)O(90)H(40)/(10)	-9.1e+05	-9.6e+05	56.840	109.80	76.986	31.800	-17.142
Chrysotile	Mg(24)Fe(6)Si(20)O(90)H(40)/(10)	-8.9e+05	-9.2e+05	58.810	110.45	77.569	31.900	-16.923
Chrysotile	Mg(21)Fe(9)Si(20)O(90)H(40)/(10)	-8.7e+05	-8.8e+05	60.780	111.10	78.152	32.000	-16.704
Chrysotile	Mg(18)Fe(12)Si(20)O(90)H(40)/(10)	-8.4e+05	-8.4e+05	62.750	111.75	78.735	32.100	-16.485
Chrysotile	Mg(15)Fe(15)Si(20)O(90)H(40)/(10)	-8.2e+05	-8.0e+05	64.720	112.40	79.318	32.200	-16.266
Chrysotile	Mg(12)Fe(18)Si(20)O(90)H(40)/(10)	-7.9e+05	-7.6e+05	66.690	113.05	79.901	32.300	-16.047
Chrysotile	Mg(9)Fe(21)Si(20)O(90)H(40)/(10)	-7.7e+05	-7.2e+05	68.660	113.70	80.484	32.400	-15.828
Chrysotile	Mg(6)Fe(24)Si(20)O(90)H(40)/(10)	-7.4e+05	-6.8e+05	70.630	114.35	81.067	32.500	-15.609
Diopside	CaMg(SiO3)2	-7.2e+05	-7.7e+05	34.200	66.090	52.870	7.8400	-15.740
Enstatite	Mg18Fe2Si10O30	-3.6e+05	-5.0e+04	31.444	24.744	4.7730	-6.2070	854.00
Enstatite	MgSiO3	-3.5e+05	-3.7e+05	16.200	31.276	24.550	4.7400	-6.2800
Forsterite	Mg2SiO4	-4.9e+05	-5.2e+05	22.750	43.790	35.810	6.5400	-8.5200
Forsterite	Mg18Fe2Si10O40	-4.8e+05	-5.0e+05	24.020	44.050	35.880	6.8220	-8.3380
Greenalite	Fe3Si2O5(OH)4	-7.2e+05	-6.4e+05	72.600	115.00	81.650	32.600	-15.390
Magnetite	Fe3O4	-2.4e+05	-2.7e+05	34.830	44.524	21.880	48.200	0.0000
Talc	Mg3Si4O10(OH)2	-1.3e+06	-1.4e+06	62.340	136.25	82.482	41.614	-13.342
Pyrrhotite	FeS	-2.4e+04	-2.4e+04	14.410	18.200	5.1900	26.400	0.0000

***Kinetic database***

MAGNESITE	USGS2004-1068				
&	DISSOL	6.3800	14.400	0.0000	1.0000
&	DISSOL	5.2200	62.800	2.0000	1.0000
&	DISSOL	9.3400	23.500	2.0000	0.0000
&	PRECIP	6.3800	14.400	0.0000	1.0000
&	PRECIP	5.2200	62.800	2.0000	1.0000
&	PRECIP	9.3400	23.500	2.0000	0.0000
FORSTERITE	USGS2004-1068				
&	DISSOL	6.8500	97.200	0.0000	0.47000
&	DISSOL	10.640	79.000	2.0000	0.0000
&	PRECIP	6.8500	97.200	0.0000	0.47000
&	PRECIP	10.640	79.000	2.0000	0.0000
FAYALITE	USGS2004-1068				
&	DISSOL	4.8000	94.400	0.0000	0.47000
&	DISSOL	12.800	94.400	2.0000	0.0000
&	PRECIP	4.8000	94.400	0.0000	0.47000
&	PRECIP	12.800	94.400	2.0000	0.0000
DIOPSIDE	USGS2004-1068				
&	DISSOL	6.3600	96.100	0.0000	0.71000
&	DISSOL	11.110	40.600	2.0000	0.0000
&	PRECIP	6.3600	96.100	0.0000	0.71000
&	PRECIP	11.110	40.600	2.0000	0.0000
ENSTATITE	USGS2004-1068				
&	DISSOL	9.0200	80.000	0.0000	0.60000
&	DISSOL	12.720	80.000	2.0000	0.0000
&	PRECIP	9.0200	80.000	0.0000	0.60000
&	PRECIP	12.720	80.000	2.0000	0.0000
CRYSOTILE	USGS2004-1068				
&	DISSOL	13.580	73.500	0.0000	-0.23000
&	DISSOL	12.000	73.500	2.0000	0.0000
&	PRECIP	13.580	73.500	0.0000	-0.23000
&	PRECIP	12.000	73.500	2.0000	0.0000
MAGNETITE	USGS2004-1068				

&	DISSOL	8.5900	18.600	0.0000	0.27900
&	DISSOL	10.780	18.600	2.0000	0.0000
&	PRECIP	8.5900	18.600	0.0000	0.27900
&	PRECIP	10.780	18.600	2.0000	0.0000
BRUCITE	USGS2004-1068				
&	DISSOL	4.7300	59.000	0.0000	0.50000
&	DISSOL	8.2400	42.000	2.0000	0.0000
&	PRECIP	4.7300	59.000	0.0000	0.50000
&	PRECIP	8.2400	42.000	2.0000	0.0000
TALC	USGS2004-1068				
&	DISSOL	12.000	42.000	2.0000	0.0000
&	PRECIP	12.000	42.000	2.0000	0.0000

---



## Annexe C : Valorisation de déchets industriels : une première approche

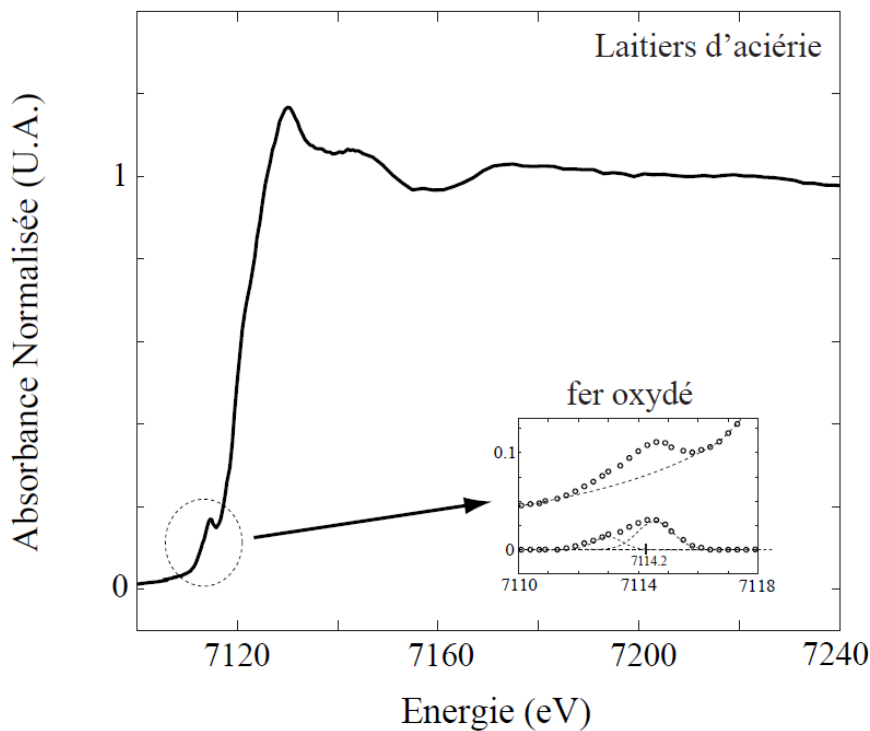
### *Altération d'un basalte*

A la surface de la Terre, les basaltes constituent d'immenses volumes de roches qui contiennent de nombreux minéraux ferromagnésiens comme l'olivine et le pyroxène. Cette ressource pourrait donc être utilisée afin de produire de l'hydrogène de manière industrielle. Afin de tester cette possibilité, nous avons donc altéré un basalte finement broyé en utilisant le protocole décrit dans l'expérience 1. La quantité d'hydrogène mesurée après 34 jours d'expérience est environ 1000 fois inférieure ( $10^{-5}$  mol) à celle obtenue avec la lherzolite (voir annexe A : chromatographie). La matrice du basalte, majoritairement feldspathique, semble donc empêcher la production d'importantes quantités d'hydrogène. Si le basalte ne constitue pas un matériau idéal pour obtenir de l'hydrogène, les déchets des industries sidérurgiques et minières pourraient potentiellement être valorisés par altération aqueuse.

### *Altération de laitiers*

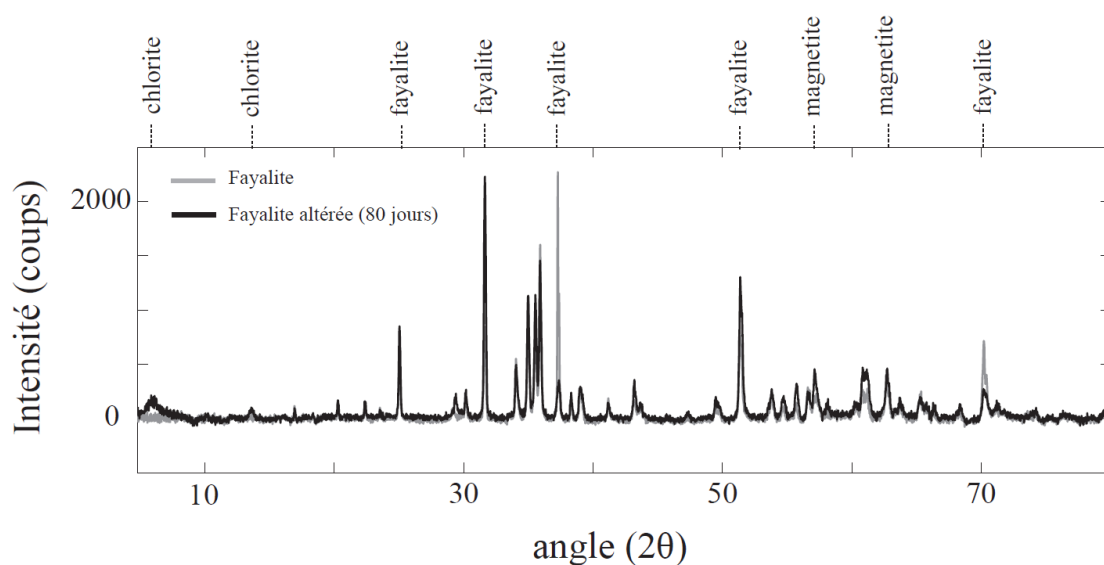
*Laitiers d'aciérie* - A partir de ce postulat, nous avons d'abord monté une collaboration avec l'entreprise ArcelorMittal en vue d'obtenir des laitiers d'aciérie, réputés riches en fer, et qui sont actuellement plutôt valorisés pour la construction de chaussées routières. Les échantillons fournis se présentent sous la forme de granulés de couleur marron qui contiennent 20 wt% de fer. Afin de déterminer la spéciation du fer dans ces produits, nous avons effectué des analyses en absorption X au SLS dans les conditions décrites dans l'expérience 2 (voir Figure ci-dessous).

L'analyse du spectre semble indiquer que le fer inclus dans ces laitiers est essentiellement sous la forme  $\text{Fe}^{3+}$  (voir pré-pic). Par conséquent, la production d'hydrogène n'est donc pas possible à partir de ces déchets-ci. Les phases minérales en présence n'ont pas été analysées.



*Spectre XANES normalisé mesuré sur un laitier d'aciérie. L'aire et l'énergie du centroïde du pré-pic indiquent que le fer se présente majoritairement sous la forme  $Fe^{3+}$  en position octaédrique. Ce type de laitier n'est donc pas intéressant pour produire de l'hydrogène.*

*Laitiers de type fayalite* - Dans un second temps, nous avons récupéré des déchets laitiers industriels provenant du raffinage de minerai nickelifère sur le gisement de Sudbury au Canada. Ce laitier est principalement constitué de fayalite ( $Fe_2SiO_4$ ). Cette olivine ferreuse devrait être un candidat idéal pour produire de l'hydrogène en grande quantité. La fayalite a donc été réduite en fine poudre ( $1\ \mu m$ ) puis altérée pendant 80 jours à  $300^\circ C$ , 300 bar, dans un autoclave à joint froid. A l'issue de l'expérience, l'échantillon a été analysé par diffraction afin de détecter la présence de nouvelles phases hydratées (Figure ci-dessous).



*Diffractogramme de rayons X montrant la fayalite de départ (en gris) ainsi que la fayalite altérée après 80 jours (noir).*

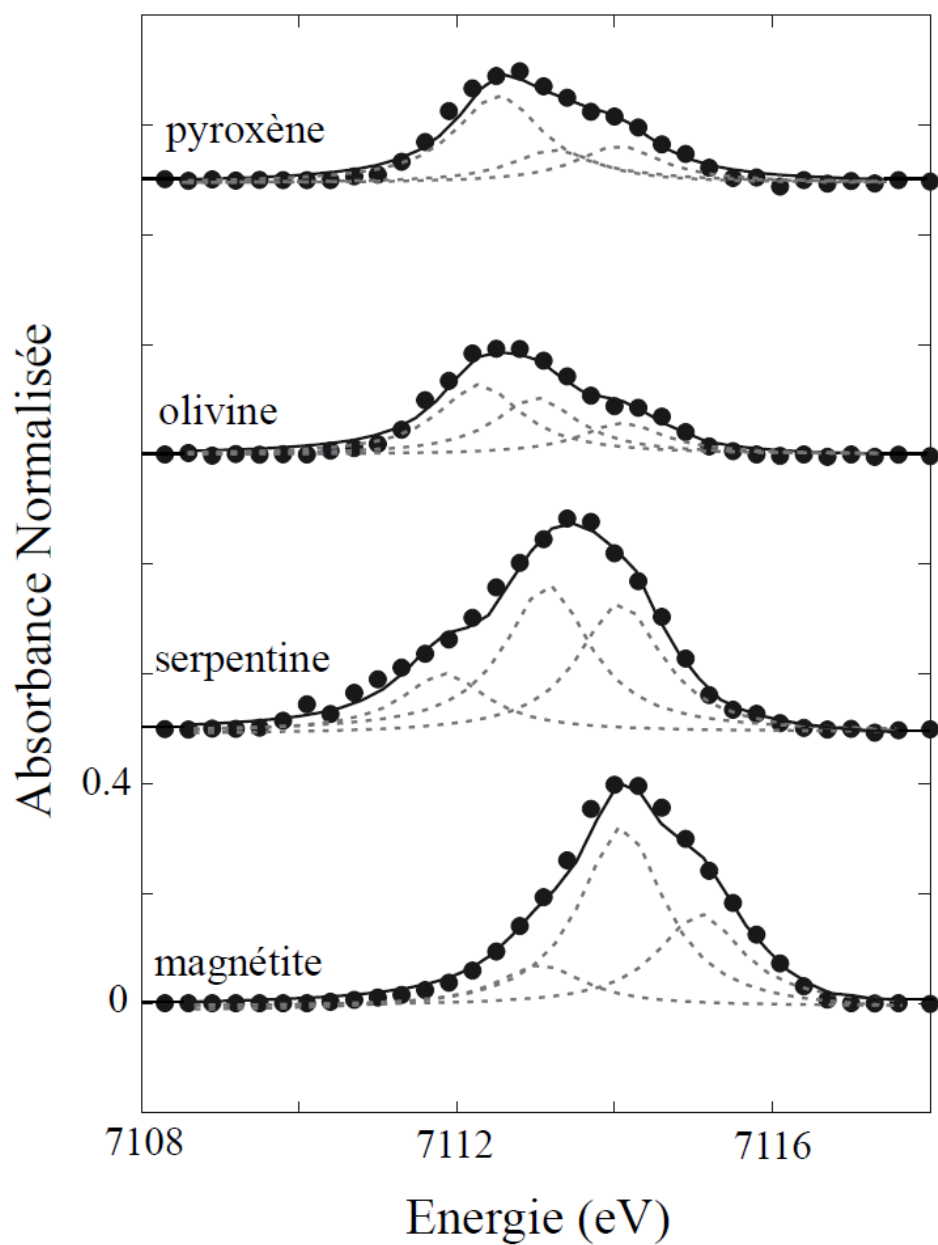


L'altération apparaît relativement faible puisque les pics correspondants à la fayalite sur le diffractogramme diminuent très peu. On note également que la magnétite était déjà présente dans l'échantillon de départ. Aux bas angles du diffractogramme correspondant à l'échantillon altéré, on observe la formation de deux pics relativement larges qui correspondent à de la chlorite. Si cette dernière constitue certainement l'unique phase hydroxylée cristallisant dans ce système, elle reste en faible quantité. Des simulations thermodynamiques réalisées avec ARXIM montrent d'ailleurs que l'altération hydrothermale de fayalite dans ces conditions ne permet de dissoudre que 5 mol% de cette olivine à l'équilibre. Ainsi, il apparaît qu'une olivine trop riche en fer ne constitue pas forcément un matériau de départ idéal pour produire de l'hydrogène.

Nous en concluons que la production industrielle d'hydrogène peut-être intéressante à condition d'utiliser un produit de départ qui ne contient que du  $\text{Fe}^{2+}$  (comme l'olivine), et dont la quantité de fer n'est ni trop importante, ni trop basse.

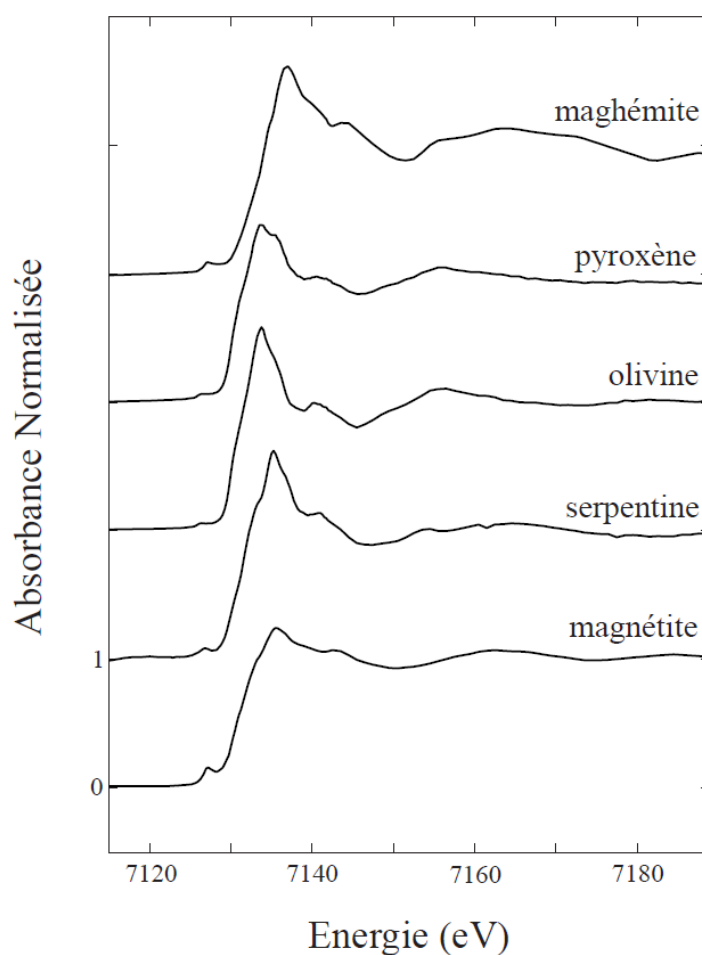
## Annexe D : XANES et pré-pics des références minérales

Les pré-pics des composés de références ont été ajustés par des fonctions « pseudo-voigt » et sont présentés dans la figure ci-dessous.



*Pré-pics des composés standards présents dans nos échantillons.*

Les combinaisons linéaires détaillées dans la partie « Méthodologie » ont été réalisées à l'aide de cinq minéraux : l'olivine, le pyroxène, la serpentine, la magnétite, et la maghémite. Les spectres XANES de ces différents standards sont représentés dans la figure ci-dessous. Notez que ce dernier minéral n'a jamais été détecté dans nos échantillons et n'est donc pas mentionné dans le corp du manuscrit.



*XANES au seuil K du fer des différents composés de références utilisés.*